

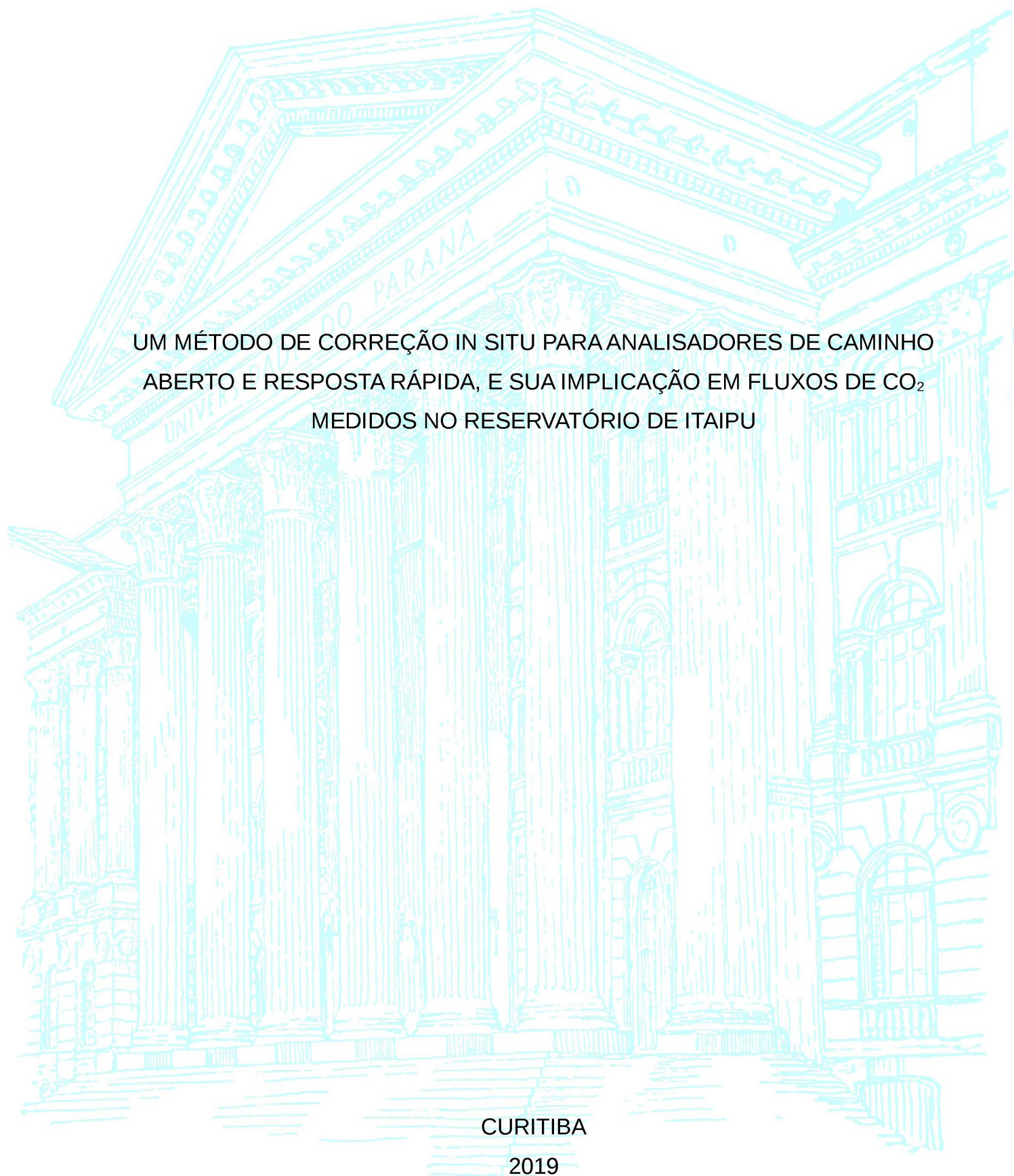
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FERNANDO AUGUSTO SILVEIRA ARMANI

UM MÉTODO DE CORREÇÃO IN SITU PARA ANALISADORES DE CAMINHO
ABERTO E RESPOSTA RÁPIDA, E SUA IMPLICAÇÃO EM FLUXOS DE CO₂
MEDIDOS NO RESERVATÓRIO DE ITAIPU

CURITIBA

2019



FERNANDO AUGUSTO SILVEIRA ARMANI

UM MÉTODO DE CORREÇÃO IN SITU PARA ANALISADORES DE CAMINHO
ABERTO E RESPOSTA RÁPIDA, E SUA IMPLICAÇÃO EM FLUXOS DE CO₂
MEDIDOS NO RESERVATÓRIO DE ITAIPU

Tese apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Doutor no Pro-
grama de Pós-Graduação em Métodos
Numéricos em Engenharia do Setor de
Tecnologia da Universidade Federal do
Paraná. Área de concentração: Dinâmica
dos Fluidos Computacional.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Luis da
Costa Dias

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

- A727m Fernando Augusto Silveira Armani
Um método de correção in situ para analisadores de caminho aberto e resposta rápida, e sua implicação em fluxos de CO₂ medidos no reservatório de Itaipu [recurso eletrônico] / Fernando Augusto Silveira Armani – Curitiba, 2019.
- Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Métodos Numéricos em Engenharia.
Orientador: Nelson Luís da Costa Dias
1. Análise de Covariâncias. 2. Gases de Efeito Estufa (atmosfera). 3. Reservatório (Itaipu/PR). I. Universidade Federal do Paraná. II. Dias, Nelson Luís da Costa. III. Título.

CDD: 627.86

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MÉTODOS NUMÉRICOS
EM ENGENHARIA - 40001016030P0

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em MÉTODOS NUMÉRICOS EM ENGENHARIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **FERNANDO AUGUSTO SILVEIRA ARMANI** intitulada: **Um método de correção in situ para analisadores de caminho aberto e resposta rápida, e sua implicação em fluxos de CO₂ medidos no reservatório de Itaipu**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 19 de Março de 2019.

NLD

NELSON LUÍS DA COSTA DIAS
Presidente da Banca Examinadora

Emílio

EMILIO GRACILIANO FERREIRA MERCURI
Avaliador Interno (UFPR)

M. Felga

MAURICIO FELGA GOBBI
Avaliador Externo (UFPR)

p/ NLD

OSVALDO LUIZ LEAL DE MORAES
Avaliador Externo (UFPR)
(à distância)

Tobias

TOBIAS BERNWARD BLENINGER
Avaliador Externo (UFPR)

Dornelles

DORNELLES VISSOTTO JUNIOR
Avaliador Externo (UFPR)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Nelson Dias a orientação segura de todas as pesquisas que tive a oportunidade de desenvolver sob sua orientação. Obrigado pela oportunidade que me concedeu em fazer este trabalho, pela excelente orientação e pelos enriquecedores ensinamentos científicos.

Agradeço aos pesquisadores que também trabalharam no projeto Balcar: Diana Cancelli, Einara Zahn, Lucas Hoeltgebaum, Tomás Chor, Bianca Luhm, prof. Mauricio Gobbi, prof. Dornelles Vissotto, prof. Nelson Dias e profa. Cynara Cunha. As medições apresentadas neste trabalho são frutos do esforço conjunto dessa equipe.

Agradeço aos Membros da banca Examinadora às críticas e sugestões, que contribuíram para a melhoria deste trabalho.

Agradeço a minha família o companheirismo e todo o apoio que me deram para a minha formação acadêmica.

RESUMO

A fim de obter medições acuradas de fluxos de CO₂ com o Método das Covariâncias Turbulentas, desenvolveu-se neste trabalho uma técnica de calibração em campo do analisador de CO₂ que implementa a correção WPL e corrige erros geralmente identificados em fluxos medidos por esse método com analisadores de caminho aberto. Ao comparar concentrações de CO₂ medidas por dois sensores diferentes instalados em uma estação micrometeorológica no reservatório de Itaipu, encontrou-se diferenças entre essas concentrações da ordem da acurácia dos sensores, mas que introduziam erros nos fluxos desse escalar. Notou-se que o coeficiente angular da reta ajustada a essas concentrações variou em função da temperatura do ar e da concentração do vapor de água, indicando, também, contaminação ambiental nas medições dos fluxos de CO₂. A correção de campo eliminou os erros das medições do sensor utilizado para medição de fluxos de CO₂ neste trabalho, LI-7500 (Licor Biogeosciences), fazendo uso de uma regressão linear múltipla ajustada às razões de mistura de CO₂ de um sensor de resposta lenta estável (Vaisala GMP343). A correção teve um efeito maior nos fluxos de CO₂ medidos em períodos frios do que em períodos quentes, alterando, em alguns casos, o sinal dos fluxos medidos (de fixação de CO₂ para emissão e vice e versa). Os fluxos de CO₂ da superfície líquida do reservatório corrigidos pelo método de correção em campo foram selecionados por um modelo analítico de *footprint*, e apresentaram três padrões diferentes: fixação de CO₂ diurna e emissão noturna, que foi atribuído à fotossíntese no reservatório, fixação de CO₂ noturna e emissão diurna, que foi atribuído ao gradiente de concentração de CO₂ entre a água e o ar, e fluxos sendo intensificados pela velocidade do vento. Os fluxos medidos no reservatório de Itaipu eram da mesma ordem de grandeza de fluxos medidos em reservatórios e lagos naturais. Em média, o reservatório de Itaipu agiu como uma fonte de gás carbônico à atmosfera: a média de todos os fluxos de CO₂ foi de $+12,78 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Palavras-chave: Gases de Efeito Estufa, Método das Covariâncias Turbulentas, Fluxos turbulentos de CO₂.

ABSTRACT

In order to obtain accurate measurements of CO₂ fluxes from Itaipu reservoir water, a field correction was developed in this work for open path and fast response CO₂ analyzers which includes WPL correction and correct errors commonly identified in fluxes measured by open path CO₂ analysers in eddy covariance. When comparing CO₂ concentrations measured by two sensors installed in a micrometeorological station deployed to an island of the Itaipu reservoir, differences in the order of accuracy of the sensors were obtained. However, the line slope adjusted to these concentrations varied according to environmental variables, which generates a corresponding impact on CO₂ fluxes. In order to remove environmental contaminations in the data of the sensor used to obtain CO₂ fluxes in this work, LI-7500 (LI-COR Biogeosciences), a field correction with a multivariate linear regression adjusted in CO₂ mixing ratio from a stable slow response sensor (Vaisala GMP343). The correction was greater in CO₂ fluxes measured in colder periods than in warmer periods, changing, in some cases, the signal of the measured fluxes (from CO₂ sink to source and the opposite). CO₂ fluxes of the reservoir water surface were selected by an analytical model of footprint. CO₂ fluxes presented three different patterns: negative daytime fluxes and positive nighttime fluxes, which was attributed to photosynthesis; negative nighttime CO₂ fluxes and daytime positive CO₂ fluxes, which was attributed to the gradient of CO₂ concentration between water and air; and fluxes increasing with wind speed. CO₂ fluxes measured in the Itaipu reservoir were of the same order of magnitude of CO₂ fluxes measured in reservoirs and natural lakes. On average, the Itaipu reservoir acted as a source of carbon dioxide to the atmosphere: the average of all CO₂ fluxes was $+12,78 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Keywords: Greenhouse Gases, Eddy Covariance, Turbulent CO₂ Fluxes.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Bandas de absorção de CO ₂ e H ₂ O. Figura adaptada de Welles e McDermitt (2005)	34
2.2	Visão geral do Vaisala Carbocap GMP343	35
2.3	Estabilidade do analisador GMP343 em função de variáveis ambientais (adaptado de Vaisala (2007)).	39
2.4	Visão geral do LI-7500 (Adaptado de LI-COR (2004)).	40
3.1	Local da estação micrometeorológica (Google Maps, 2015) e uma aproximação do leito do reservatório. A ilha é pequena e está representada pelo ponto preto no painel direito.	43
3.2	Imagens da Estação Missal. Na figura superior direita pode-se visualizar o conjunto de sensores de resposta rápida utilizados no Método das Covariâncias Turbulentas.	45
3.3	Imagens destacando a disposição dos sensores de CO ₂ da Estação Missal.	46
3.4	À esquerda, fotografia da disposição dos sensores GMP343 na estação instalada para campanha de intercomparação em Tijucas - PR. À direita, gráfico de dispersão da intercomparação entre os sensores G1 e G2 na campanha de Tijucas (os círculos preenchidos são os dados medidos, enquanto que os quadrados sem preenchimento de cor cinza são os resultados da correção aplicada a G1 para fazê-lo concordar com G2). No gráfico também está a reta 1:1.	48
3.5	Comparação entre concentrações de CO ₂ obtidas por médias em blocos de 10 minutos e por um filtro autorecursivo.	48
3.6	Gráfico exibindo os <i>outliers</i> (pontos cinzas) removidos pelo método de Kamgar Parsi. A reta cinza foi ajustada com o Método dos Mínimos Quadrados e a reta pontilhada com o método de Kamgar Parsi. . . .	50

3.7	Análise detalhada de variáveis meteorológicas e CO ₂ na estação Missal entre os períodos IX e X	52
4.1	Comparação entre as densidades molares dos analisadores GMP343 medidas na estação Missal.	57
4.2	(a) Gráfico de boxplot da diferença entre $\bar{\rho}_{c,2}$ e $\bar{\rho}_{c,\ell}$ para cada período. As linhas pontilhadas representam 3% da concentração mediana ($3\% \times 704 \text{ mg m}^{-3}$). (b) As barras indicam os maiores e menores valores de temperatura medidos em cada período para dados diurnos e noturnos. Os pontos representam os valores medianos.	58
4.3	Gráfico de dispersão de $\bar{\rho}_{c,\ell} \times \bar{\rho}_{c,2}$ para o Período X, mostrando a diferença entre a inclinação da reta ajustada por uma regressão linear e a reta 1:1. As retas pontilhadas de cor cinza representam 3% da concentração mediana medida pelos sensores (o mesmo apresentado na Fig. 4.2-a).	59
4.4	(a) Razão entre as concentrações medidas no período V pelo LI-7500 e o GM343 contra as diferenças entre a temperatura medida no caminho ótico do LI-7500 e no ar (medida pelo CS500); e (b) $\bar{\rho}_{c,2}/\bar{\rho}_{c,\ell}$ contra a temperatura média medida no caminho ótico do LI-7500. A concentração mássica do vapor de água é mostrada em cores. O gráfico menor da Figura (b) mostra $\bar{\rho}_{c,2}/\bar{\rho}_{c,\ell} \times \bar{\theta}$ em uma escala maior para enfatizar como a diferença entre as concentrações de CO ₂ é mínima.	61
4.5	Coefficientes angulares (α) das regressões lineares (4.1) ajustadas a todos os dados de cada período de medição. As temperaturas correspondentes são mostradas na Figura 4.2-b.	62
4.6	Série temporal de uma amostra do Período VI exibindo a diferença de concentração de CO ₂ , a umidade relativa do ar, a radiação solar e a temperatura do ar.	63
4.7	Série temporal de uma amostra do Período VI exibindo médias móveis com janelas de 24h da fração $\rho_{c,2}/\rho_{c,\ell}$, da concentração mássica do vapor de água e da temperatura do ar, e dados pontuais de precipitação da estação Itacora.	64

4.8	Comparação entre o modelo teórico com $(\delta r_{c,t})$ e sem $(\delta r_{c,t_2})$ o termo de pressão atmosférica.	68
4.9	Comparação entre os δr_c 's obtidos com os coeficientes teóricos e medidos durante o dia (pontos cinzas) e à noite (pontos pretos).	72
4.10	Comparação entre os fluxos de CO_2 calculados com a equação (2.40) com os fluxos calculados pelos modelos (4.14) e (4.19). Os pontos cinzas são os fluxos diurnos e os pontos pretos os fluxos noturnos.	72
4.11	Comparação entre os termos da correção WPL e os termos do modelo estatístico para o período V	74
4.12	Comparação entre os coeficientes obtidos pelas regressões múltiplas que corrigem os fluxos $(\beta_{i,G})$ e os coeficientes utilizados na validação do modelo (β_i) . Os índices 1, 2 e 3 são dos coeficientes da flutuação turbulenta da concentração mássica de CO_2 , da flutuação turbulenta da temperatura termodinâmica e da flutuação turbulenta da concentração mássica do vapor de água.	75
4.13	Comparação entre os fluxos de CO_2 obtidos pela correção estatística $(F_{c,G})$ e pelo método tradicionalmente utilizado com a correção WPL (F_{WPL})	76
4.14	Fluxograma para aplicação do método de correção de campo.	76
5.1	Série de dados de fluxos de CO_2 e variáveis atmosféricas médias medidas no reservatório da Usina Hidrelétrica de Itaipu no período 13–17 de março de 2013, painel superior, e 12–16 de agosto de 2013, painel inferior. Os fluxos estão representados pelos círculos preenchidos na cor preta, a Umidade Relativa do ar pela linha contínua preta, a concentração de CO_2 na atmosfera $(\bar{\rho}_{c,2})$ pelos sinais de soma (+) na cor cinza e a Radiação solar pelas linhas verticais de cor cinza.	81
5.2	Histograma dos coeficientes de correlação de Pearson obtidos de $U_R \times r_c$ em cada um dos blocos de 30 minutos de dados instantâneos utilizados para o cálculo dos fluxos de CO_2 dispostos na figura 5.1. O histograma esquerdo (a) é da amostra do dia 13 ao dia 17 de março de 2013, e o histograma direito (b) da amostra do dia 12 ao dia 16 de agosto de 2013.	85

5.3	Série temporal da radiação solar e dos fluxos de CO ₂ corrigidos pelo método PKT (círculos preenchidos na cor azul) e sem correção (círculos preenchidos na cor preta).	86
5.4	Gráfico de dispersão dos fluxos de CO ₂ sem correção (F_{WPL}) contra os fluxos corrigidos com o método PKT (F_{pkt}). Em (a) estão os fluxos de março e em (b) de agosto.	87
5.5	Série temporal da radiação solar e dos fluxos de CO ₂ corrigidos pelo modelo estatístico (círculos preenchidos na cor azul) e sem correção (círculos preenchidos na cor preta).	88
5.6	Gráfico de dispersão dos fluxos de CO ₂ sem correção (F_{WPL}) contra os fluxos corrigidos com o modelo estatístico ($F_{c,G}$). Em (a) estão os fluxos de março e em (b) de agosto.	88
5.7	Umidade relativa do ar contra a diferença entre os fluxos de CO ₂ corrigidos e não corrigidos pelo método PKT (a) e (c), e pelo modelo estatístico (b) e (d). Em (a) e (b) estão as medições do período III e em (c) e (d) estão as medições do período VI.	89
6.1	<i>footprint</i> médio dos fluxos medidos nos níveis de água: > 219 m (a), 218–219 m (b), 217–218 m (c) and 216–217 m (d).	96
6.2	Médias diárias da temperatura da água, ar, pressão atmosférica e umidade relativa, e chuva acumulada diária.	98
6.3	Rosa dos ventos para os horários diurnos, à esquerda, e noturnos, à direita.	99
6.4	Médias horárias dos fluxos de calor sensível dos períodos de medição.	100
6.5	Médias horárias dos fluxos de calor latente dos períodos de medição.	100
6.6	Histograma de $\zeta = z/L$	100
6.7	Direção do vento contra quantidade de blocos de 30 minutos no painel superior, e direção do vento contra valores individuais de fluxos de CO ₂ no painel inferior.	101
6.8	Fluxos de CO ₂ e radiação solar média contra o horário do dia.	102
6.9	Médias mensais dos fluxos de CO ₂ noturnos, diurnos e das 24h.	104

6.10	Fluxos e variáveis meterológicas medidas durante os dias 13 e 17 de março de 2013.	105
6.11	Fluxos e variáveis meterológicas medidas durante os dias 27 e 31 de julho de 2013.	106
6.12	ζ contra fluxo de CO_2 durante o período de medição de 27 a 31 de julho de 2013	107
6.13	Fluxos e variáveis meterológicas medidas durante os dias 12 e 16 de agosto de 2013.	108
A.1	Flutuações da razão de mistura de CO_2 obtidas com o modelo estatístico ($\delta r_{c,r}$) contra as flutuações das razões de mistura de CO_2 obtidas diretamente com os dados do sensor LI-7500 ($\delta r_c = \overline{r_c} - \langle r_c \rangle$).	125
A.2	Flutuações da razão de mistura de CO_2 obtidas com o modelo teórico ($\delta r_{c,t}$) contra as flutuações das razões de mistura de CO_2 obtidas diretamente com os dados do sensor LI-7500 ($\delta r_c = \overline{r_c} - \langle r_c \rangle$).	126
A.3	Fluxos de CO_2 obtidos pelo método tradicional com a correção WPL (F_{WPL}) contra os fluxos calculados com o modelo estatístico ($F_{c,r}$).	127
A.4	Fluxos de CO_2 obtidos pelo método tradicional com a correção WPL (F_{WPL}) contra os fluxos calculados com o modelo teórico ($F_{c,t}$).	128
A.5	Comparação entre os δ 's modelados e medidos.	129
A.6	Comparação termo a termo entre as equações (2.40) e (4.22) para os períodos I, II e III (sequência de cima para baixo na figura).	130
A.7	Comparação termo a termo entre as equações (2.40) e (4.22) para os períodos IV, VI e VII (sequência de cima para baixo na figura).	131
A.8	Comparação termo a termo entre as equações (2.40) e (4.22) para os períodos VIII, IX e X (sequência de cima para baixo na figura).	132
A.9	Gráficos de correlação entre variáveis medidas nos períodos (a) 13 a 17 de março de 2013, (b) 27 a 31 de julho de 2013 e (c) 12 a 16 de agosto de 2013.	133

LISTA DE TABELAS

2.1	Constantes da equação da correção do analisador GMP343.	38
3.1	Períodos de operação da estação micrometeorológica com a quantidade de amostras de 10 minutos de dados medidos.	47
3.2	Quantidade de amostras de 10 minutos de dados de cada período de operação da estação Missal após o Controle de Qualidade (C.Q.). . .	51
4.1	Comparação entre os coeficientes obtidos pelo modelo estatístico e pelo modelo teórico com as medições diurnas.	70
4.2	Comparação entre os coeficientes obtidos pelo modelo estatístico e pelo modelo teórico com as medições noturnas.	71
4.3	Média \pm desvio padrão do quociente $F_{c,r}/F_{WPL}$	73
6.1	Valores de D e P na Eq. (6.4)	95
6.2	Percentual de amostras de 30 minutos de dados que restaram após a Análise de <i>Footprint</i> (A.F.).	97

SUMÁRIO

1	Introdução	16
2	Fundamentação teórica	20
2.1	Equações dos gases e estatísticas de turbulência	20
2.2	Teoria de Similaridade de Monin Obukhov	24
2.3	O Método das Covariâncias Turbulentas	25
2.4	Rotação do campo tridimensional da velocidade do vento	30
2.5	Relação entre r'_c e ρ'_c	31
2.6	Analizador de gás infravermelho	32
2.6.1	Vaisala Carbocap® GMP343	35
2.6.2	LI-7500	38
3	Sítio e Medições	42
3.1	Estação micrometeorológica	43
3.2	Controle de qualidade das medições	46
4	Correção de campo para fluxos turbulentos de CO₂	54
4.1	Intercomparação dos analisadores de CO ₂	57
4.2	Comportamento da inclinação $\bar{\rho}_{c,\ell} \times \bar{\rho}_{c,2}$	61
4.3	Modelo matemático para correção dos fluxos de CO ₂	64
4.4	Validação do modelo	69
4.5	Fluxos de CO ₂ corrigidos	73
4.6	Conclusões	77

5	Avaliação da interferência do vapor de água nas medições do CO₂ atmosférico	79
5.1	Metodologia	80
5.2	Resultados	85
5.3	Conclusões	87
6	Fluxos de CO₂ no reservatório da Usina Hidrelétrica de Itaipu	91
6.1	Processamento dos dados e análises	93
6.2	Resultados	95
6.2.1	Análise de <i>Footprint</i>	95
6.2.2	Variáveis meteorológicas e temperatura da superfície da água .	97
6.2.3	Fluxos de calor sensível e latente	98
6.2.4	Fluxos de CO ₂	99
6.2.5	Características de fluxos de períodos selecionados	104
6.3	Conclusões	108
7	Conclusões e recomendações	110
	Referências Bibliográficas	112
A	Resultados para todos os períodos de medição	124

Capítulo 1

Introdução

O efeito estufa e as mudanças climáticas globais estão entre os assuntos mais debatidos na atualidade. De acordo com o V Relatório de Avaliação das Mudanças Climáticas do Planeta (IPCC, 2014), as emissões antropogênicas de gases de efeito estufa têm provocado mudanças no sistema climático global, com impactos observados em todos os continentes e oceanos. Consequentemente, tem havido um esforço considerável para estimar os fluxos de gases de efeito estufa no ambiente (Rosa et al., 2003; Zhu et al., 2012; Ometto et al., 2013) e para aprimorar as metodologias comumente empregadas na medição desses gases (Baldocchi, 2003; Cole et al., 2010). Nesse contexto, este trabalho visa ao aperfeiçoamento do método micrometeorológico de medição de fluxos denominado Método das Covariâncias Turbulentas e a quantificação dos fluxos de CO_2 no reservatório da Usina Hidrelétrica de Itaipu.

As técnicas micrometeorológicas de medição de fluxos consistem em medições em uma região da atmosfera denominada Camada Superficial (Garratt, 1992). O escoamento atmosférico nessa camada é caracterizado por turbulência gerada pela interação do ar com a superfície, que promove uma mistura praticamente homogênea dos constituintes atmosféricos, fazendo com que os fluxos verticais de calor, quantidade de movimento e massa sejam aproximadamente constantes com a altura nessa camada (Stull, 2003).

A medição da concentração de um gás e da velocidade do vento na camada superficial da atmosfera permite que a velocidade de transferência de um gás entre uma superfície e a atmosfera seja determinada diretamente através do Método das Covariâncias Turbulentas (MCT). Esse método é um dos mais aceitos (IHA, 2010), é geralmente utilizado para validar técnicas de medição de fluxos (Anderson et al., 1999; Guerin et al., 2007; Jonsson et al., 2008) e vem sendo amplamente utilizado

para medição de fluxos de gases de efeito estufa na escala dos ecossistemas (Sun et al., 2003; Xu e Baldocchi, 2004; Lewicki et al., 2007; Hatala et al., 2012).

Os analisadores de gás de efeito estufa utilizados no MCT podem ser de caminho aberto ou de caminho fechado e ambos têm vantagens e desvantagens. Os analisadores de caminho aberto medem as densidades dos gases diretamente na atmosfera e requerem calibrações menos frequentes, mas com intervenção humana. Esses analisadores podem sofrer contaminações ambientais, resultando na rejeição de um grande número de dados não confiáveis. Já o analisador de caminho fechado requer um sistema de bombeamento de ar para análise no interior do sensor. Isso introduz um atraso na medição da concentração do gás em relação à medição da velocidade do vento, que deve ser corrigido (Aubinet et al., 1999). Os analisadores de caminho fechado requerem calibrações mais frequentes do que os analisadores de caminho aberto, mas a vantagem é que as calibrações podem ser realizadas *in situ* e automatizadas. No entanto, o sistema de bombeamento faz com que os analisadores de caminho fechado demandem um maior consumo de energia do que os analisadores de caminho aberto, o que tem sido um fator importante na escolha dos analisadores de caminho aberto no monitoramento de locais remotos sem acesso a rede elétrica.

Medições de fluxos de gases de efeito estufa sobre corpos d'água doce com o MCT têm sido conduzidas em diversos locais (Anderson et al., 1999; Vesala et al., 2006; Jonsson et al., 2008; Huotari et al., 2011; Liu et al., 2016), mas permanecem relativamente raras até hoje. Note que Anderson et al. (1999), Vesala et al. (2006) e mais recentemente Vesala et al. (2012) propõem mais medições de fluxos de gases de efeito estufa em lagos com o MCT. Atualmente há uma comunidade em expansão que aborda esta questão, como demonstrado em estudos recentes: Lee et al. (2014) descrevem uma rede de MCT instalada em cinco locais do Lago Taihu, um lago grande e raso localizado no Sudeste da China, com o objetivo de quantificar os fluxos de energia, quantidade de movimento, CO_2 e CH_4 ; e Mammarella et al. (2015) relataram 2 anos de medição com o MCT de fluxos de CO_2 , calor sensível e latente durante o período em que a superfície de um pequeno lago Boreal localizado no Sul da Finlândia estava com a sua superfície descongelada. Entretanto, apenas Guerin et al. (2007), Liu et al. (2016) e Potes et al. (2017) utilizaram o MCT para medir gás carbônico em reservatórios de água doce.

A fim de obter medições acuradas de fluxos de CO_2 com o MCT, desenvolveu-se neste trabalho um método de correção em campo que corrige as concentrações de

CO₂ de sensores de caminho aberto e resposta rápida com base em medições da concentração de CO₂ de um sensor de resposta lenta estável. A correção foi aplicada em medições realizadas em uma estação micrometeorológica instalada em uma ilha do reservatório de Itaipu para estimar os fluxos de CO₂ com o MCT da superfície líquida desse reservatório. Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Comparação das medições do analisador de CO₂ de resposta rápida e caminho aberto, LI-7500, com as medições do sensor de resposta lenta GMP343;
- Identificação de interferentes nas medições do LI-7500;
- Proposição de um método estatístico de correção em campo dos analisadores de CO₂ de resposta rápida;
- Avaliação da interferência de uma contaminação ótica relatada em trabalhos sobre medições em ambientes de água salgada, nas medições de CO₂ realizadas sobre o reservatório de água doce de Itaipu;
- Avaliação de um método de correção da sensibilidade cruzada entre CO₂ e H₂O de ambientes de água salgada (método PKT (Prytherch et al., 2010a)) nos dados medidos em Itaipu;
- Quantificação dos fluxos de CO₂ medidos sobre a superfície líquida do reservatório de Itaipu.

Este trabalho foi estruturado da seguinte maneira: no capítulo 2 são descritos os fundamentos e hipóteses envolvidos no método de medição micrometeorológica de fluxos de CO₂ utilizado nesta Tese. Na sequência, no capítulo 3, apresenta-se a torre micrometeorológica, o local onde foi instalada no reservatório de Itaipu, tempo de operação e o controle de qualidade das medições. A revisão bibliográfica desta Tese está no início de cada um dos capítulos 4, 5 e 6, que foram desenvolvidos para atender aos objetivos supracitados como se segue: no capítulo 4 propõe-se um método estatístico de correção da concentração de CO₂ medida pelo LI-7500, através do uso de medições de sensores comumente presentes em estações micrometeorológicas; no capítulo 5 avaliou-se uma correção utilizada em ambientes de água salgada (método PKT) e os interferentes que motivaram o desenvolvimento dessa correção nas medições deste trabalho, e no capítulo 6 há uma análise dos fluxos de CO₂ medidos sobre

a superfície líquida do reservatório de Itaipu durante o ano de 2013. Por fim, no capítulo 7 estão as principais conclusões da tese e recomendações aos novos trabalhos que envolvem medições de fluxos de gases de efeito estufa em ambientes úmidos.

As medições reportadas nesta Tese ocorreram no âmbito do projeto BALCAR, um projeto de P&D encaminhado à ANEEL pela Eletrobras. Nesse projeto participaram como empresas executoras as instituições: UFPR, COPPE, CEPEL, INPE, UFJF, LACEN, UFPA e IIEGA. Alguns dos produtos desenvolvidos neste projeto e que foram divulgados no livro Balcar (2014) estão sendo utilizados nesta Tese para caracterização do reservatório de Itaipu e comparação das medições obtidas nesta Tese com medições obtidas por outros grupos que participaram do projeto BALCAR.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

O Método das Covariâncias Turbulentas (MCT) é frequentemente aplicado nas ciências atmosféricas para medir fluxos de energia ou de escalares entre a superfície da Terra e a atmosfera. A região da atmosfera em que fluxos são medidos por esse método é denominada Camada Limite Atmosférica (CLA), especificamente em sua subcamada: Camada Superficial. Nessa camada, a turbulência atmosférica, definida como um conjunto de turbilhões de vários tamanhos sobrepostos uns nos outros, é gerada por forçantes superficiais na escala de tempo de aproximadamente uma hora ou menos, que transportam verticalmente os escalares. As quantidades escalares de interesse neste trabalho são temperatura, vapor de água e CO_2 .

Para melhor compreensão deste trabalho, abaixo estão descritos os termos estatísticos e as relações entre as variáveis micrometeorológicas utilizados para manipular e avaliar as séries temporais dos escalares utilizados nesta Tese.

2.1 Equações dos gases e estatísticas de turbulência

A equação de estado de um gás ideal é definida por:

$$p_x = \frac{n_x}{V} R^\# \theta, \quad (2.1)$$

onde $R^\#$ é a constante universal dos gases ($R^\# = 8,314462 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), n_x é o número de moles do gás x , p_x é a pressão parcial do gás x , V é o volume do gás (m^3) e θ foi definido neste trabalho como a temperatura termodinâmica do gás (K).

Denominando $\omega_x = n_x/V$ e $\rho_x = (n_x/V)M_x$, pode-se escrever a equação (2.1) como:

$$p_x = \omega_x R^\# \theta, \quad (2.2)$$

$$p_x = \frac{\rho_x}{M_x} R^\# \theta, \quad (2.3)$$

sendo ρ_x a concentração mássica do gás x (kg m^{-3}) e M_x a massa molar desse gás (kg mol^{-1}).

De acordo com a lei de Dalton de pressões parciais, a pressão atmosférica é o somatório da pressão parcial de cada um dos gases presentes no meio:

$$p = \underbrace{p_n + p_o}_{\approx p_s} + p_v + p_c + \sum p_x, \quad (2.4)$$

onde os índices s , n , o , v , c e x indicam o ar seco, gás nitrogênio, gás oxigênio, vapor de água, gás carbônico e outros gases presentes na atmosfera, respectivamente. Logo, utilizando a lei dos gases e o modelo de pressões parciais pode-se escrever:

$$\frac{\rho}{M} = \frac{\rho_s}{M_s} + \frac{\rho_v}{M_v} + \frac{\rho_c}{M_c} + \sum \frac{\rho_x}{M_x}. \quad (2.5)$$

Na expressão acima geralmente se despreza ρ_c e ρ_x devido à magnitude de ambos em relação à concentração mássica do ar seco e da concentração mássica do vapor de água (ρ_c e ρ_x corresponderiam juntos com menos de 2% da densidade do ar umido). Assim, uma estimativa para a concentração mássica do ar seco é obtida com a equação:

$$\rho_s = M_s \left(\frac{\rho}{M} - \frac{\rho_v}{M_v} \right). \quad (2.6)$$

Com as expressões acima obtém-se as seguintes relações para a fração molar do gás x :

$$\chi_x = \frac{n_x}{n} = \frac{p_x}{p} = \frac{\rho_x}{\rho} \frac{M}{M_x} = \frac{\omega_x}{\omega}. \quad (2.7)$$

Logo, obtida a fração molar do gás x em partes por milhão (ppm), tem-se ρ_x (kg m^{-3}) e ω_x (mol m^{-3}) utilizando (2.7):

$$\rho_x = \chi_x \frac{\rho M_x}{M} = \chi_x \frac{P M_x}{R^\# \theta}, \quad (2.8)$$

$$\omega_x = \chi_x \omega, \quad (2.9)$$

respectivamente.

Uma outra variável muito utilizada neste trabalho é a razão de mistura do gás x :

$$r_x = \frac{\rho_x}{\rho_s}. \quad (2.10)$$

r_x também pode ser escrita em função de outras variáveis ambientais. Para chegar a essa expressão, parte-se da equação (2.7) substituindo o modelo de pressão parcial do gás x :

$$\begin{aligned} \chi_x p &= p_x, \\ \chi_x p &= \rho_x \frac{R^\#}{M_x} \theta, \\ \chi_x p &= \rho_x R_\chi \theta, \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde $R_x = R^\# / M_x$. Utilizando $r_x = \rho_x / \rho_s$ (o índice s indica ar seco), a equação (2.11) se torna:

$$\chi_x p = r_x \rho_s R_x \theta. \quad (2.12)$$

Substituindo a densidade do ar seco por $\rho_s = \frac{p_s}{R_s \theta}$ na equação (2.12), e na sequência separando a pressão atmosférica de acordo com a lei de Dalton ($p \approx p_s + p_v$), obtém-se:

$$\begin{aligned} \chi_x \frac{p}{p_s} &= r_x \frac{R_x}{R_s}, \\ \chi_x \frac{p_s + p_v}{p_s} &= r_x \frac{R_x}{R_s}, \\ \chi_x \left(1 + \frac{p_v}{p_s} \right) &= r_x \frac{R_x}{R_s}, \\ \chi_x \left(1 + \frac{\rho_v R_v \theta}{\rho_s R_s \theta} \right) &= r_x \frac{R_x}{R_s}, \\ \chi_x \left(1 + r_v \frac{R_v}{R_s} \right) &= r_x \frac{R_x}{R_s}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Chamando $\mu_v = R_v / R_s$, a equação anterior pode ser escrita como:

$$\chi_x = \frac{1}{1 + r_v \mu_v} r_x \frac{R_x}{R_s}. \quad (2.14)$$

Na sequência substitui-se $\chi_x = p_x / p$ com $p_x = \rho_x R_x \theta$ na equação acima para obter r_x :

$$\begin{aligned} \frac{\rho_x R_x \theta}{p} &= \frac{r_x}{1 + r_v \mu_v} \frac{R_x}{R_s}, \\ r_x &= (1 + r_v \mu_v) \frac{\rho_x R_s \theta}{p}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

As variáveis descritas acima são manipuladas com estatísticas de turbulência que estão detalhadas na sequência. Considere uma variável x medida N vezes num intervalo de tempo ΔT . Essas medições estão referenciadas como $x_k = x(t_k)$, $k = 1, \dots, N$ e têm a duração $N\Delta T$.

A turbulência pode ser representada pela flutuação de uma determinada componente da velocidade do vento (x') em relação à sua média (\bar{x}) pela decomposição de Reynolds, $x' = x - \bar{x}$ (Stull, 2003). A turbulência atmosférica promove a mistura de porções de ar, transportando consigo energia e massa. Por isso, essas variáveis atmosféricas também podem ser analisadas pela sua flutuação em relação à sua média, num determinado período de tempo.

Para medir corretamente as flutuações turbulentas é desejada uma média probabilística (*ensemble averages*); logo, seria necessário obter uma média aritmética sobre uma coleção de experimentos realizados sob um conjunto idêntico de condições experimentais. Isso não é possível de se realizar; logo, as medições de turbulência são comumente feitas usando medições de um único ponto, sob a hipótese de que quando o campo de turbulência é homogêneo e estacionário ¹, a média da série temporal é equivalente à média probabilística (Stull, 2003), ou seja:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_k, \quad (2.16)$$

durante o intervalo de tempo $N\Delta T$.

A variância das flutuações de x_k é dada por

$$\overline{x'x'} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_k'^2, \quad (2.17)$$

e o desvio padrão é

$$\sigma_{x'} = \sqrt{\overline{x'x'}}. \quad (2.18)$$

A covariância das flutuações de duas séries temporais x_k e y_k é calculada por

$$\overline{x'y'} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_k' y_k', \quad (2.19)$$

com o coeficiente de correlação:

$$r_{xy} = \frac{\overline{x'y'}}{\sigma_x \sigma_y}. \quad (2.20)$$

¹Turbulência homogênea e estacionária ocorre quando o escoamento é estatisticamente invariante no espaço e no tempo, respectivamente.

A seguir estão descritos em maiores detalhes, alguns conceitos e equações utilizados neste trabalho.

2.2 Teoria de Similaridade de Monin Obukhov

A Teoria de Similaridade de Monin Obukhov (TSMO) foi desenvolvida para a descrição de processos físicos da camada superficial da atmosfera, sob a hipótese de que nessa camada a turbulência é horizontalmente homogênea, aproximadamente estacionária e de que os fluxos turbulentos médios e as características da turbulência dependem somente de quatro variáveis independentes: altura acima da superfície (z), tensão de cisalhamento do escoamento na superfície (τ/ρ), fluxo de calor cinemático na superfície ($H/\rho c_p$) e da variável de empuxo, g/θ . Essas variáveis são tradicionalmente combinadas na variável de estabilidade de Obukhov

$$\zeta = \frac{z}{L}, \quad (2.21)$$

em que

$$L = \frac{-(\tau/\bar{\rho})^{3/2}}{\kappa(g/\bar{\theta})(H/\bar{\rho}c_p)} \quad (2.22)$$

é uma escala de comprimento conhecida por comprimento de Monin-Obukhov. Na equação (2.22), $\bar{\rho}$ é a densidade média do ar, τ é o fluxo de quantidade de movimento, $\kappa = 0,4$ é a constante de Von Kármán, H é o fluxo de calor sensível, c_p é o calor específico do ar, g a aceleração da gravidade e $\bar{\theta}$ é a temperatura média do ar medida nas proximidades da superfície.

A variável L indica a magnitude relativa da produção de energia cinética turbulenta por empuxo e por atrito, sendo comumente utilizado para caracterização da Camada Limite Atmosférica (CLA) em estável, instável e neutra. Quando L é negativo a CLA está em condições instáveis, quando L é positivo a CLA está em condições estáveis, quando L tende ao infinito a CLA está em condições neutras, e quando L é zero o regime de turbulência passa a ser conhecido como de convecção livre, ou seja, o fluxo turbulento não sofre influência mecânica.

A velocidade de fricção (u_*) e o fluxo de quantidade de movimento (τ) para o escoamento em uma única direção são definidos como:

$$u_* = \sqrt{-\overline{u'w'}}, \quad (2.23)$$

$$\tau = -\bar{\rho}\overline{u'w'}, \quad (2.24)$$

respectivamente. u' e w' são as flutuações turbulentas da componente horizontal e vertical da velocidade do vento, respectivamente.

As variáveis supracitadas são utilizadas em funções que descrevem os gradientes verticais da temperatura, umidade específica e da componente horizontal da velocidade do vento (u):

$$\phi_\theta(\zeta) = \frac{\kappa z}{\theta_*} \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial \bar{z}}, \quad (2.25)$$

$$\phi_q(\zeta) = \frac{\kappa z}{q_*} \frac{\partial \bar{q}}{\partial \bar{z}}, \quad (2.26)$$

$$\phi_m(\zeta) = \frac{\kappa z}{u_*} \frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{z}}, \quad (2.27)$$

respectivamente. De maneira geral, o gradiente vertical de uma quantidade escalar x é:

$$\frac{\kappa z}{x_*} \frac{\partial \bar{x}}{\partial \bar{z}} = \phi_x(\zeta). \quad (2.28)$$

Nessas equações z é a altura de medição, e ϕ_m , ϕ_θ , ϕ_q e ϕ_x são funções empíricas denominadas por funções de similaridade.

As variáveis

$$\theta_* = -\overline{w'\theta'}/u_*, \quad (2.29)$$

$$q_* = -\overline{w'q'}/u_*, \quad (2.30)$$

são as escalas turbulentas de Monin Obukhov para temperatura e umidade, respectivamente. Também se pode definir uma variável de escala x_* com referência ao fluxo cinemático de um escalar (x):

$$x_* = -\frac{\overline{w'x'}}{u_*}. \quad (2.31)$$

2.3 O Método das Covariâncias Turbulentas

O escoamento atmosférico tem um padrão turbulento na Camada Limite Atmosférica, que pode ter origem mecânica e térmica (Stull, 2003). A turbulência mecânica resulta, essencialmente, da fricção do ar com a superfície terrestre e é dependente da velocidade do vento e da rugosidade da superfície. A turbulência térmica é gerada pelo aquecimento da superfície em resposta à radiação solar.

Em uma superfície plana, com elementos de rugosidade e fontes e sumidouros de gases homoganeamente distribuídos, o transporte de escalares na camada superficial da atmosfera é modelado como se segue: a turbulência atmosférica governa o transporte vertical, enquanto o escoamento médio promove o transporte de massa (vapor de água, dióxido de carbono, etc.) e energia (temperatura) na horizontal. O sentido do transporte turbulento de um determinado escalar é governado pelo seu gradiente vertical na atmosfera, o qual é, por sua vez, dependente da atuação da superfície como fonte ou sumidouro desse escalar.

O método das covariâncias turbulentas foi testado pela primeira vez na década de 50 do século XX por Swinbank (1951). Com os avanços tecnológicos essa técnica passou a ser uma importante ferramenta aplicada à medição contínua de fluxos turbulentos. Abaixo está o desenvolvimento matemático do modelo de fluxo do MCT para explicitar as hipóteses do método.

A equação da conservação para a concentração mássica de um escalar (x) ρ_x em notação indicial é dada por

$$\frac{\partial \rho_x}{\partial t} + \frac{\partial u_i \rho_x}{\partial x_i} = D_C \frac{\partial^2 \rho_x}{\partial x_i^2} + S_C, \quad (2.32)$$

D_C é o coeficiente de difusão molecular e S_C é o termo de fonte (> 0) ou sumidouro (< 0) de ρ_x . Aplicando a decomposição de Reynolds e em seguida promediando a equação no tempo obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\overline{\rho_x} + \rho'_x)}{\partial t} + \frac{\partial(\overline{u_i} + u'_i)(\overline{\rho_x} + \rho'_x)}{\partial x_i} &= D_C \frac{\partial^2(\overline{\rho_x} + \rho'_x)}{\partial x_i^2} + S_C, \\ \frac{\partial \overline{\rho_x}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{\rho'_x}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{u_i \rho_x}}{\partial x_i} + \frac{\partial \overline{u_i \rho'_x}}{\partial x_i} + \frac{\partial \overline{u'_i \rho_x}}{\partial x_i} + \frac{\partial \overline{u'_i \rho'_x}}{\partial x_i} &= D_C \frac{\partial^2 \overline{\rho_x}}{\partial x_i^2} + D_C \frac{\partial^2 \overline{\rho'_x}}{\partial x_i^2} + \overline{S_C}. \end{aligned}$$

Aplicando os postulados de Reynolds e a regra da cadeia, a equação se reduz a

$$\frac{\partial \overline{\rho_x}}{\partial t} + \overline{u_i} \frac{\partial \overline{\rho_x}}{\partial x_i} + \overline{\rho_x} \frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_i} + \frac{\partial \overline{u'_i \rho'_x}}{\partial x_i} = D_C \frac{\partial^2 \overline{\rho_x}}{\partial x_i^2} + \overline{S_C}. \quad (2.33)$$

O método das covariâncias turbulentas é baseado em condições ideais que permitem simplificar a equação (2.33) de acordo com os objetivos técnicos do método. Portanto, supondo um escoamento incompressível ($\partial u_i / \partial x_i = 0$), turbulência homogênea nas direções horizontais ($\partial \overline{u'_i \rho'_x} / \partial x_i = 0$ para $i = 1$ e 2) e que a variação de uma quantidade escalar nas direções horizontais pode ser negligenciada ($\partial \overline{\rho_x} / \partial x_i = 0$ para $i = 1$ e 2), a equação se reduz a

$$\frac{\partial \overline{\rho_x}}{\partial t} + \overline{u_3} \frac{\partial \overline{\rho_x}}{\partial x_3} + \frac{\partial \overline{u'_3 \rho'_x}}{\partial x_3} = D_C \frac{\partial^2 \overline{\rho_x}}{\partial x_3^2} + \overline{S_C} \Big|_3. \quad (2.34)$$

x_3 é a direção vertical (z) e u_3 é a componente w da velocidade do vento. Logo,

$$\frac{\partial \overline{\rho_x}}{\partial t} + \overline{w} \frac{\partial \overline{\rho_x}}{\partial z} + \frac{\partial \overline{w' \rho'_x}}{\partial z} = D_C \frac{\partial^2 \overline{\rho_x}}{\partial z^2} + \overline{S_C} \Big|_3. \quad (2.35)$$

Integrando a equação (2.35) da superfície (z_0) até a altura de medição (z_m),

$$\underbrace{\int_{z_0}^{z_m} \frac{\partial \overline{\rho_x}}{\partial t} dz}_I + \underbrace{\overline{w} \overline{\rho_x} \Big|_{z_0}^{z_m}}_{II} + \underbrace{(\overline{w' \rho'_x})_{z_m} - (\overline{w' \rho'_x})_{z_0}}_{III} = \underbrace{\left(D_C \frac{\partial \overline{\rho_x}}{\partial z} \right)_{z_m}}_{IV} - \left(D_C \frac{\partial \overline{\rho_x}}{\partial z} \right)_{z_0} + \underbrace{\int_{z_0}^{z_m} \overline{S_C} dz}_V,$$

considerando que a concentração do escalar não varia significativamente com o tempo ($I \approx 0$), que o escoamento médio é unidirecional na direção longitudinal ($\overline{v}, \overline{w} = (0, 0)$) ($II \approx 0$), desprezando a difusão turbulenta próximo à superfície ($III \approx 0$) e a difusão molecular na altura z_m ($IV \approx 0$), e considerando que, além da superfície, não há nenhuma fonte ou sumidouro de gás carbônico no período médio ($V \approx 0$), a equação se torna (Businger, 1986):

$$(\overline{w' \rho'_x})_{z_m} \approx - \left(D_C \frac{\partial \overline{\rho_x}}{\partial z} \right)_{z_0}. \quad (2.36)$$

Portanto, sob as hipóteses mencionadas, o fluxo turbulento em z_m é igual à difusão molecular na superfície, isto é, a emissão líquida ou deposição na superfície pode ser determinada medindo o fluxo turbulento na altura z_m . Logo, o fluxo superficial de massa pode ser calculado com:

$$F = \overline{w' \rho'_x}. \quad (2.37)$$

Embora o termo $(\overline{w} \overline{\rho_x})_{z_m}$ tenha sido desprezado na demonstração acima, esse termo é geralmente mantido para se introduzir uma correção denominada por Correção WPL, Webb-Pearman-Leuning. A correção WPL contabiliza uma velocidade vertical inferior à precisão dos anemômetros sônicos, que é produzida pela flutuação da densidade do ar associada à transferência de vapor e calor sensível da superfície (Webb et al., 1980).

Webb et al. (1980) mostraram que:

$$\overline{w} = \mu_v \frac{\overline{w' \rho'_v}}{\overline{\rho_s}} + (1 + \mu_v r_v) \frac{\overline{w' \theta'}}{\theta}, \quad (2.38)$$

onde θ é a temperatura do ar, ρ_v é a densidade do ar úmido, r_v é a razão de mistura do vapor de água e μ_v é a razão entre a constante do vapor de água e do ar seco ($\mu_v = R_v/R_s \approx 1,6077$).

Logo, a equação geralmente empregada para calcular os fluxos de massa é

$$F = \overline{w'\rho'_x} + \overline{w}\overline{\rho_x}, \quad (2.39)$$

com \overline{w} obtido da equação (2.38). Para o fluxo de CO₂ (índice c), obtém-se

$$F_c = \overline{w'\rho'_c} + \overline{\rho_c} (1 + \mu_v \overline{r_v}) \frac{\overline{w'\theta'}}{\overline{\theta}} + \overline{\rho_c} \mu_v \frac{\overline{w'\rho'_v}}{\overline{\rho_s}}. \quad (2.40)$$

Para aplicação do Método das Covariâncias Turbulentas é necessário medir as variáveis atmosféricas a uma frequência alta o suficiente para se obter as flutuações turbulentas. Com as séries temporais discretas da velocidade do vento na direção vertical e dos escalares envolvidos, os fluxos turbulentos podem ser calculados com os modelos apresentados.

Segundo Webb et al. (1980), o fluxo de CO₂ também pode ser calculado com a equação:

$$F_c = \overline{\rho_s w' r'_c}. \quad (2.41)$$

Nesse caso, dispensa-se a necessidade de se ter outras variáveis micrometeorológicas além das que estão presentes na equação (2.41) para se contabilizar o efeito da correção WPL. No entanto, é necessário ter disponível a razão de mistura de CO₂ (r_c) em alta frequência para obter as flutuações turbulentas dessa variável. Na sequência se demonstra a dedução da equação (2.41).

Webb et al. (1980) exprimem r'_c com o auxílio das expressões:

$$\begin{aligned} \frac{\partial r_c}{\partial t} &= \frac{\partial r_c}{\partial \rho_c} \frac{\partial \rho_c}{\partial t} + \frac{\partial r_c}{\partial \rho_s} \frac{\partial \rho_s}{\partial t} \\ \underbrace{\Delta r_c}_{r'_c} &= \frac{\partial r_c}{\partial \rho_c} \underbrace{\Delta \rho_c}_{\rho'_c} + \frac{\partial r_c}{\partial \rho_s} \underbrace{\Delta \rho_s}_{\rho'_s}. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Uma vez que $r_c = \rho_c/\rho_s$, as derivadas da equação (2.42) são:

$$\frac{\partial r_c}{\partial \rho_c} = \frac{1}{\rho_s}, \quad (2.43)$$

$$\frac{\partial r_c}{\partial \rho_s} = -\frac{\rho_c}{\rho_s^2}. \quad (2.44)$$

Substituindo as expressões anteriores na equação (2.42),

$$r'_c = \frac{1}{\rho_s} \rho'_c - \frac{\rho_c}{\rho_s^2} \rho'_s, \quad (2.45)$$

e aplicando a decomposição de Reynolds, obtém-se:

$$\begin{aligned} r'_c &= \frac{1}{\bar{\rho}_s + \rho'_s} \rho'_c - \frac{\rho_c}{(\bar{\rho}_s + \rho'_s)^2} \rho'_s, \\ r'_c &= \frac{1}{\bar{\rho}_s + \rho'_s} \left(\rho'_c - \frac{\rho_c}{(\bar{\rho}_s + \rho'_s)} \rho'_s \right). \end{aligned} \quad (2.46)$$

Aproximando $1/(\bar{\rho}_s + \rho'_s)$ por uma série de potências ($1/(\bar{\rho}_s + \rho'_s) \approx (1/\bar{\rho}_s)(1 - \rho'_s/\bar{\rho}_s)$), desprezando $(\rho'_s/\bar{\rho}_s)$ e qualquer produto entre flutuações:

$$\begin{aligned} r'_c &= \frac{1}{\bar{\rho}_s} \left(1 - \frac{\rho'_s}{\bar{\rho}_s} \right) \left(\rho'_c - \frac{\bar{\rho}_c + \rho'_c}{(\bar{\rho}_s + \rho'_s)} \rho'_s \right) \\ r'_c &= \frac{1}{\bar{\rho}_s} \left(\rho'_c - \frac{\bar{\rho}_c + \rho'_c}{(\bar{\rho}_s + \rho'_s)} \rho'_s \right) \\ r'_c &= \frac{\rho'_c}{\bar{\rho}_s} - \frac{\bar{\rho}_c + \rho'_c}{\bar{\rho}_s(\bar{\rho}_s + \rho'_s)} \rho'_s \\ r'_c &= \frac{\rho'_c}{\bar{\rho}_s} - \frac{\bar{\rho}_c}{\bar{\rho}_s(\bar{\rho}_s + \rho'_s)} \rho'_s. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Novamente, aproximando por mais uma série de potências truncada:

$$\begin{aligned} r'_c &= \frac{\rho'_c}{\bar{\rho}_s} - \frac{\bar{\rho}_c}{\bar{\rho}_s^2} \rho'_s \left(1 - \frac{\rho'_s}{\bar{\rho}_s} \right), \\ r'_c &= \frac{\rho'_c}{\bar{\rho}_s} - \frac{\bar{\rho}_c}{\bar{\rho}_s^2} \rho'_s. \end{aligned} \quad (2.48)$$

A equação (2.48) também está no trabalho de Webb et al. (1980).

Segundo Webb et al. (1980), o fluxo vertical médio do ar seco (ρ_s) deve ser zero:

$$\begin{aligned} \overline{w\rho_s} &= 0, \\ \overline{(\bar{w} + w')(\bar{\rho}_s + \rho'_s)} &= 0, \\ \overline{\bar{w}\bar{\rho}_s} + \overline{\bar{w}\rho'_s} + \overline{w'\bar{\rho}_s} + \overline{w'\rho'_s} &= 0. \end{aligned} \quad (2.49)$$

Com isso, uma vez que a média das flutuações é, por definição, zero ($\overline{\bar{w}\rho'_s} = \overline{w'\bar{\rho}_s} = 0$), obtém-se:

$$\bar{w} = -\frac{\overline{w'\rho'_s}}{\bar{\rho}_s}. \quad (2.50)$$

Sabendo que os fluxos de CO₂ podem ser obtidos pela equação (2.39), ou seja:

$$F_c = \overline{w'\rho'_c} + \bar{w}\bar{\rho}_c. \quad (2.51)$$

Ao substituir a eq. (2.50) na equação acima, obtém-se:

$$F_c = \overline{w'\rho'_c} - \frac{\overline{\rho_c}}{\overline{\rho_s}} \overline{w'\rho'_s}, \quad (2.52)$$

onde $\overline{w'\rho'_s}$ pode ser obtido multiplicando a equação (2.48) por w' e a promediando:

$$\begin{aligned} \overline{w'r'_c} &= \frac{\overline{w'\rho'_c}}{\overline{\rho_s}} - \frac{\overline{\rho_c}}{\overline{\rho_s}^2} \overline{w'\rho'_s} \\ \overline{\rho_s w'r'_c} &= \overline{w'\rho'_c} - \frac{\overline{\rho_c}}{\overline{\rho_s}} \overline{w'\rho'_s} \\ \overline{\rho_s w'r'_c} - \overline{w'\rho'_c} &= -\frac{\overline{\rho_c}}{\overline{\rho_s}} \overline{w'\rho'_s}. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Por fim, substitui-se a equação anterior em (2.52) para encontrar o fluxo de CO₂ em função da razão de mistura de CO₂:

$$\begin{aligned} F_c &= \overline{w'\rho'_c} + \overline{\rho_s w'r'_c} - \overline{w'\rho'_c}, \\ F_c &= \overline{\rho_s w'r'_c}. \quad \text{Q.E.D.} \end{aligned} \quad (2.54)$$

Portanto, ao utilizar a razão de mistura de CO₂ para obter os fluxos de CO₂, a equação dos fluxos com a correção WPL é simplificada.

2.4 Rotação do campo tridimensional da velocidade do vento

Assim como foi mencionado na seção 2.3, uma das hipóteses do Método das Covariâncias Turbulentas é que o escoamento médio é unidirecional na direção longitudinal. Para atender a essa conjectura, aplica-se duas rotações tridimensionais nas componentes da velocidade do vento, para anular a velocidade horizontal (na transversal) e a velocidade vertical do vento (Finnigan et al., 2003), que podem ser geradas pela inclinação da superfície e do possível desnivelamento do anemômetro sônico. Logo, as componentes da velocidade do vento do sistema de coordenadas x_0 , y_0 e z_0 fixo do anemômetro sônico é rotacionada para um novo sistema de coordenadas da seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\alpha\cos\beta & \cos\beta\sin\alpha & -\sin\beta \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ \cos\alpha\sin\beta & \sin\alpha\sin\beta & \cos\beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_0 \\ v_0 \\ w_0 \end{bmatrix}.$$

Os ângulos α e β são calculados por

$$\alpha = + \arctg \left(\frac{\overline{v_0}}{\overline{u_0}} \right), \quad (2.55)$$

$$\beta = - \arctg \left(\frac{\overline{w_0}}{\sqrt{\overline{u_0^2} + \overline{v_0^2}}} \right). \quad (2.56)$$

No novo sistema de coordenadas:

$$\overline{\mathbf{u}} = (\overline{u}, 0, 0). \quad (2.57)$$

2.5 Relação entre r'_c e ρ'_c

Conforme demonstrado na seção 2.3, o fluxo de CO_2 pode ser obtido pelas expressões (2.40) e (2.54). Portanto, existe a igualdade:

$$\overline{\rho_s w' r'_c} = \overline{w' \rho'_c} + \overline{\rho_c} (1 + \mu_v \overline{r_v}) \frac{\overline{w' \theta'}}{\overline{\theta}} + \frac{\overline{\rho_c}}{\overline{\rho_s}} \mu_v \overline{w' \rho'_v}. \quad (2.58)$$

R. McGillis et al. (2001) apresentaram uma relação matemática semelhante a equação (2.58), exceto pelas covariâncias e a componente vertical da velocidade do vento:

$$\overline{\rho_s r'_c} = \rho'_c + \overline{\rho_c} (1 + \mu_v \overline{r_v}) \frac{\theta'}{\overline{\theta}} + \frac{\overline{\rho_c}}{\overline{\rho_s}} \mu_v \rho'_v. \quad (2.59)$$

Abaixo está a demonstração da equação acima. Para isso, parte-se da equação (2.7) para o gás CO_2 (índice c), expandindo a equação (2.15) com a separação de Reynolds,

$$\begin{aligned} r_c &= \left(1 + \frac{\overline{\rho_v} + \rho'_v}{\overline{\rho_s} + \rho'_s} \mu_v \right) \frac{(\overline{\rho_c} + \rho'_c) (\overline{\theta} + \theta') R_s}{\overline{p} + p'} \\ r_c &= \left(1 + \frac{\overline{\rho_v} + \rho'_v}{\overline{\rho_s} (1 + \frac{\rho'_s}{\overline{\rho_s}})} \mu_v \right) \frac{(\overline{\rho_c} + \rho'_c) (\overline{\theta} + \theta') R_s}{\overline{p} (1 + \frac{p'}{\overline{p}})}, \end{aligned} \quad (2.60)$$

e desprezando as flutuações da densidade do ar seco, da pressão atmosférica e do produto entre as flutuações dos escalares:

$$\begin{aligned} r_c &= \left(1 + \frac{\overline{\rho_v} + \rho'_v}{\overline{\rho_s}} \mu_v \right) \frac{(\overline{\rho_c} + \rho'_c) (\overline{\theta} + \theta') R_s}{\overline{p_s} + \overline{p_v}}, \\ r_c &= \left(1 + \frac{\overline{\rho_v}}{\overline{\rho_s}} \mu_v + \frac{\rho'_v}{\overline{\rho_s}} \mu_v \right) \frac{(\overline{\rho_c} \overline{\theta} + \rho'_c \overline{\theta} + \overline{\rho_c} \theta') R_s}{\overline{p_s} (1 + \frac{\overline{p_v}}{\overline{p_s}})}. \end{aligned} \quad (2.61)$$

Na equação anterior, substitui-se a pressão parcial do ar seco pela densidade do ar seco ($\overline{p_s} = R_s \overline{\rho_s} \overline{\theta}$):

$$\left(1 + \frac{\overline{p_v}}{\overline{p_s}}\right) r_c = \left(1 + \frac{\overline{\rho_v}}{\overline{\rho_s}} \mu_v + \frac{\rho'_v}{\overline{\rho_s}} \mu_v\right) \left(\frac{\overline{\rho_c}}{\overline{\rho_s}} + \frac{\rho'_c}{\overline{\rho_s}} + \frac{\overline{\rho_c} \theta'}{\overline{\rho_s} \overline{\theta}}\right). \quad (2.62)$$

A fração entre as pressões parciais pode ser escrita como $\overline{p_v}/\overline{p_s} = \mu_v \overline{r_v}$, e a razão de mistura de CO₂ por $r_c = \rho_c/\rho_s$:

$$\begin{aligned} (1 + \mu_v \overline{r_v}) r_c &= \left(1 + \mu_v \overline{r_v} + \frac{\rho'_v}{\overline{\rho_s}} \mu_v\right) \left(\overline{r_c} + \frac{\rho'_c}{\overline{\rho_s}} + \frac{\overline{r_c} \theta'}{\overline{\theta}}\right) \\ r_c &= \left(1 + \mu_v \overline{r_v} + \frac{\rho'_v}{\overline{\rho_s}} \mu_v\right) \left(\overline{r_c} + \frac{\rho'_c}{\overline{\rho_s}} + \frac{\overline{r_c} \theta'}{\overline{\theta}}\right) - \mu_v \overline{r_v} r_c \\ r_c &= \left(1 + \mu_v \overline{r_v} + \frac{\rho'_v}{\overline{\rho_s}} \mu_v\right) \left(\overline{r_c} + \frac{\rho'_c}{\overline{\rho_s}} + \frac{\overline{r_c} \theta'}{\overline{\theta}}\right) - \mu_v \overline{r_v} \frac{\overline{\rho_c} + \rho'_c}{\overline{\rho_s} + \rho'_s} \\ r_c &= \left(1 + \mu_v \overline{r_v} + \frac{\rho'_v}{\overline{\rho_s}} \mu_v\right) \left(\overline{r_c} + \frac{\rho'_c}{\overline{\rho_s}} + \frac{\overline{r_c} \theta'}{\overline{\theta}}\right) - \mu_v \overline{r_v} \frac{\overline{\rho_c} + \rho'_c}{\overline{\rho_s} (1 + \frac{\rho'_s}{\overline{\rho_s}})}. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Novamente desprezando as flutuações da densidade do ar seco, rearranja-se a equação anterior como:

$$r_c = (1 + \mu_v \overline{r_v}) \left(\overline{r_c} + \frac{\rho'_c}{\overline{\rho_s}} + \frac{\overline{r_c} \theta'}{\overline{\theta}}\right) + \left(\frac{\rho'_v}{\overline{\rho_s}} \mu_v\right) \left(\overline{r_c} + \frac{\rho'_c}{\overline{\rho_s}} + \frac{\overline{r_c} \theta'}{\overline{\theta}}\right) - \mu_v \overline{r_v} \frac{\overline{\rho_c} + \rho'_c}{\overline{\rho_s}}.$$

Ao desenvolver a equação acima aplicando a separação de Reynolds em r_c e desprezando qualquer produto entre flutuações, obtém-se:

$$\begin{aligned} r_c &= (1 + \mu_v \overline{r_v}) \left(\overline{r_c} + \frac{\rho'_c}{\overline{\rho_s}} + \frac{\overline{r_c} \theta'}{\overline{\theta}}\right) + \frac{\rho'_v}{\overline{\rho_s}} \mu_v \overline{r_c} - \mu_v \overline{r_v} \frac{\overline{\rho_c} + \rho'_c}{\overline{\rho_s}} \\ \overline{r_c} + r'_c &= \overline{r_c} + \frac{\rho'_c}{\overline{\rho_s}} + \frac{\overline{r_c} \theta'}{\overline{\theta}} + \mu_v \overline{r_v} \frac{\overline{r_c} \theta'}{\overline{\theta}} + \frac{\rho'_v}{\overline{\rho_s}} \mu_v \overline{r_c} \\ \overline{\rho_s} r'_c &= \rho'_c + (1 + \mu_v \overline{r_v}) \overline{\rho_s} \overline{r_c} \frac{\theta'}{\overline{\theta}} + \mu_v \overline{r_c} \rho'_v. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Nota-se na equação (2.64), que para obter os fluxos de CO₂ é necessário apenas multiplicar ambos os lados dessa equação pela flutuação da velocidade vertical do vento e obter as covariâncias. Com isso encontra-se a equação dos fluxos de CO₂ com a correção WPL, eq. (2.58).

2.6 Analisador de gás infravermelho

Diversos gases contribuem para o efeito estufa, mas os gases avaliados neste trabalho são CO₂ e H₂O. Ambos os gases foram medidos com o sensor de caminho aberto e de resposta rápida LI-7500. O gás CO₂ também foi medido com o sensor

de resposta lenta GMP343. Tanto o LI-7500 quanto o GMP343 são sensores do tipo infravermelho não dispersivo (Non-Dispersive InfraRed - NDIR). Os sensores NDIR determinam a quantidade de um gás no ar através da medição da absorção de um determinado comprimento de onda da região do infravermelho do espectro eletromagnético.

As moléculas de alguns gases interagem com a radiação infravermelha (IR), mudando sua configuração por meio de vibrações das ligações intramoleculares, que vibram em torno de uma posição média. Se essas vibrações mudam o momento dipolar da molécula, ela absorverá e emitirá radiação infravermelha. O gás dióxido de carbono é constituído por moléculas lineares simétricas e apolares, enquanto que o vapor de água é constituído por moléculas assimétricas com dipolos permanentes. Ambos os gases absorvem a radiação infravermelha devido a mudanças nos estados vibracional e rotacional das moléculas. O dióxido de carbono tem dois modos de flexão das ligações intramoleculares que produzem uma banda de absorção de IR a $15\text{ }\mu\text{m}$ e um modo de alongamento assimétrico dessas ligações que produz uma outra banda a $4,26\text{ }\mu\text{m}$. Outras vibrações combinadas e harmônicas também produzem bandas adicionais, mas a banda de comprimento $4,26\text{ }\mu\text{m}$ é a mais utilizada nos sensores atuais, pois além de ser a mais forte das bandas de absorção de CO_2 ela é relativamente livre da absorção de outros gases atmosféricos, em particular o vapor de água, que é o absorvente de IR mais forte na atmosfera, vide Figura 2.1.

Embora os comprimentos de onda do entorno de $4,26\text{ }\mu\text{m}$ sejam absorvidos quase que exclusivamente pelo CO_2 , as medições de CO_2 podem sofrer interferências de outros gases devido a colisões intermoleculares, que também afetam os estados de energia vibracional e rotacional das moléculas, mesmo que não absorvam a radiação infravermelha; logo, uma vez que a concentração dos gases aumenta com a pressão, as larguras das bandas de absorção também aumentam com essa variável. Os sensores atuais geralmente compensam esse efeito por uma função de calibração interna dos analisadores de CO_2 , que é estabelecida em fábrica.

Os sensores NDIR contêm um emissor de radiação infravermelha e um filtro ótico passa-banda que permite a passagem de comprimentos de onda que podem ser absorvidos pelo gás em questão. Os analisadores utilizados neste trabalho utilizam um único caminho ótico, mas alternam continuamente os comprimentos de onda entre comprimentos absorventes e não absorventes. Nas subseções seguintes há mais detalhes sobre os analisadores de CO_2 utilizados neste trabalho.

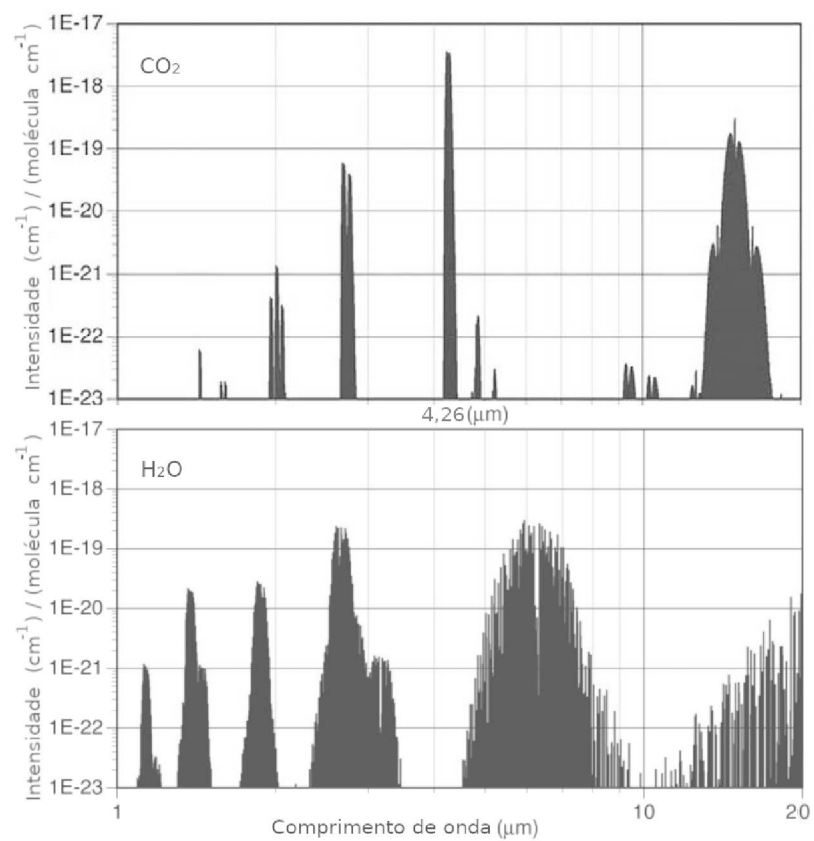


Figura 2.1: Bandas de absorção de CO₂ e H₂O. Figura adaptada de Welles e McDermitt (2005)

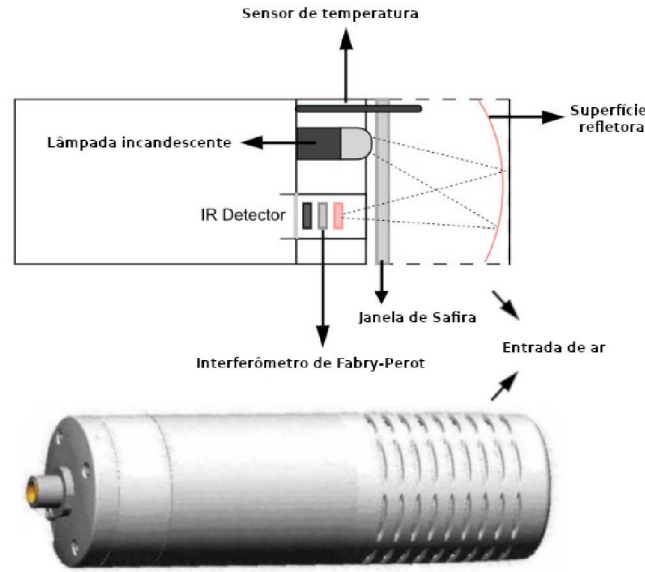


Figura 2.2: Visão geral do Vaisala Carbocap GMP343

2.6.1 Vaisala Carbocap® GMP343

O analisador GMP343 é fabricado pela empresa Vaisala. Nesse sensor, o ar flui através de sua tampa em direção a parte interna, onde o dióxido de carbono é medido, tal como ilustrado na Figura 2.2.

Um pulso de luz de uma lâmpada incandescente alojada na parte interna do sensor é emitido e refletido em direção a um detector de infravermelho, que é colocado por trás de um interferômetro de Fabry-Perot¹. O sensor se ajusta eletricamente para detectar dois sinais com comprimentos de onda diferentes: um comprimento de onda em que o CO₂ absorve a radiação infravermelha (4,26μm) e um comprimento de onda não absorvente próximo (3,9μm), denominado sinal de referência.

A radiação infravermelha emitida é absorvida pelo gás e não atinge o detector infravermelho, enquanto o sinal de referência é totalmente captado pelo detector. A proporção dessas duas transmissões de radiação indica o grau de absorção, que está relacionado à concentração de CO₂ através da lei Lambert-Beers:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-A} = e^{-\varepsilon l \omega_c}. \quad (2.65)$$

Na equação (2.65), I é a intensidade da transmissão de radiação, I_0 a intensidade da transmissão de radiação completa e A é a absorbância do ar. $A = \varepsilon l \omega_c$, em que ε é o

¹O interferômetro de Fabry-Perot é um filtro que permite a passagem de apenas alguns comprimentos de onda da luz para o detector

coeficiente de absorção molar ($\text{cm}^{-1}/(\text{mol m}^{-3})$), ω_c a densidade molar (mol m^{-3}) e l o comprimento do percurso (cm). A equação 2.65 pode ser reescrita para encontrar a expressão para a densidade molar de CO_2 :

$$\omega_c = -\frac{1}{\varepsilon l} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right). \quad (2.66)$$

A equação (2.66) mostra que a proporção dos dois sinais de transmissão de luz está relacionada à concentração do gás no volume do GMP343. A concentração do GMP343 é, portanto, exponencialmente proporcional ao número absoluto de moléculas de CO_2 no volume do dispositivo. Quanto mais moléculas de dióxido de carbono estão presentes no volume do GMP343, mais radiação infravermelha é absorvida e uma maior concentração será calculada.

A quantidade de moléculas em um certo volume de ar não é determinada apenas pelo aumento absoluto ou diminuição da substância no ambiente. De acordo com a lei dos gases, a quantidade de moléculas de gás em um volume fixo de ar depende da temperatura e da pressão (vide equação (2.1)). Da equação (2.1), nota-se que a pressão atmosférica e a temperatura do ar são direta e indiretamente proporcionais, respectivamente, à quantidade de moléculas no volume de ar amostrado pelo GMP343. É importante corrigir esse efeito para encontrar uma concentração de CO_2 que independa dessas variáveis. Para fazer isso, num ambiente com concentração de CO_2 conhecida e com a temperatura e pressão controladas, o fabricante elimina os efeitos dessas variáveis na concentração de CO_2 através de regressões polinomiais (Vaisala, 2008; Leeuwen van, 2010). As regressões são obtidas para os padrões: pressão de 1 atm e temperatura de 25°C.

Um outro efeito de diluição que também deve ser levado em consideração é a influência de outras substâncias presentes na atmosfera nas medições de CO_2 . De acordo com a lei de pressão parcial de Dalton, a soma das pressões parciais dos componentes de uma mistura é a pressão total da mistura de gases, tal como no ar (vide equação (2.4)). Assim, se o vapor de água for adicionado a um gás seco com p , θ e V constantes, o vapor de água substitui outras moléculas de gás na mistura. O fabricante transforma a concentração de CO_2 medida para 0% de umidade relativa do ar e 0% de concentração de oxigênio para aplicar, também, uma correção obtida em laboratório com dados experimentais (Leeuwen van, 2010).

De acordo com Vaisala (2008), a equação utilizada para correção dos efeitos supracitados é uma função iterativa:

$$\begin{aligned} \chi_{i+1}(ppm) = & \frac{\chi_1(ppm)}{\frac{p(hPa)}{1013} \frac{298}{(273+\theta(^{\circ}C))}} \times \\ & \frac{1}{k_{p1}(\chi_i) \left[\frac{p(hPa)-1013}{1013} \right]^2 + k_{p2}(\chi_i) \left[\frac{p(hPa)-1013}{1013} \right] + 1} \times \\ & \frac{1}{K_4(\chi_i) \left[\frac{25-\theta(^{\circ}C)}{25} \right]^3 + K_3(\chi_i) \left[\frac{25-\theta(^{\circ}C)}{25} \right]^2 + K_2(\chi_i) \left[\frac{25-\theta(^{\circ}C)}{25} \right] + 1} \times \\ & \frac{1}{\frac{k_{RH1}(\chi_i)}{10000} \left[\frac{RH(\%)}{1013} P_{ws}(hPa) \frac{p(hPa)}{1013} \right]^2 + \frac{k_{RH2}(\chi_i)}{10000} \left[\frac{RH(\%)}{1013} P_{ws}(hPa) \frac{p(hPa)}{1013} \right] + 1} \times \\ & \frac{1}{\frac{k_{G1}(\chi_i)}{10000} \left[G \frac{p(hPa)}{1013} \right]^2 + \frac{k_{G2}(\chi_i)}{10000} G \frac{p(hPa)}{1013} + 1} \end{aligned} \quad (2.67)$$

em que i representa a iteração $\{1, 2, \dots, 10\}$, χ_1 é a leitura não corrigida (ppm), θ é a temperatura do ar, G é o teor de oxigênio (% volume), e p é a pressão atmosférica.

Também há os fatores:

$$k_{p1}(\chi_i) = A_{p1}\chi_i^4 + B_{p1}\chi_i^3 + C_{p1}\chi_i^2 + D_{p1}\chi_i + E_{p1}, \quad (2.68)$$

$$k_{p2}(\chi_i) = A_{p2}\chi_i^4 + B_{p2}\chi_i^3 + C_{p2}\chi_i^2 + D_{p2}\chi_i + E_{p2}, \quad (2.69)$$

$$k_2(\chi_i) = A_2\chi_i^2 + B_2\chi_i + C_2, \quad (2.70)$$

$$k_3(\chi_i) = A_3\chi_i^2 + B_3\chi_i + C_3, \quad (2.71)$$

$$k_4(\chi_i) = A_4\chi_i^2 + B_4\chi_i + C_4, \quad (2.72)$$

$$k_{RH1}(\chi_i) = A_{RH1}\chi_i^2 + B_{RH1}\chi_i + C_{RH1}, \quad (2.73)$$

$$k_{RH2}(\chi_i) = A_{RH2}\chi_i^2 + B_{RH2}\chi_i + C_{RH2}, \quad (2.74)$$

$$k_{G1}(\chi_i) = A_{G1}\chi_i^2 + B_{G1}\chi_i + C_{G1}, \quad (2.75)$$

$$k_{G2}(\chi_i) = A_{G2}\chi_i^2 + B_{G2}\chi_i + C_{G2}, \quad (2.76)$$

$$P_{ws}(hPa) = 1000 \cdot 10^{28,59051-8,2 \ln(\theta(K))+0,0024804 \theta(K)-\frac{3142}{\theta(K)}} \quad (2.77)$$

em que $P_{ws} = 1013$ hPa e $\theta(K) = 273,15 + \theta(^{\circ}C)$.

As primeiras três colunas da tabela contêm parâmetros válidos para todos os sensores GMP343 medindo no intervalo entre 0 e 1000 ppm, mas a quarta coluna contêm parâmetros específicos de cada GMP343, que podem ser obtidos em campo conforme instruções do fabricante (Vaisala, 2007).

A concentração de CO_2 corrigida pelos efeitos mencionados só pode ser calculada quando as quatro variáveis atmosféricas são conhecidas. Como se pode observar

Tabela 2.1: Constantes da equação da correção do analisador GMP343.

Pressão	Umidade Relativa	Oxigênio	Específico
$A_{p1} = 0$	$A_{RH1} = 0,5981$	$A_{G1} = 0$	A_2
$B_{p1} = 0$	$B_{RH1} = -3,5555$	$B_{G1} = 0$	B_2
$C_{p1} = 0$	$C_{RH1} = 0,1837$	$C_{G1} = 0$	C_2
$D_{p1} = 0$	$A_{RH2} = -17,803$	$A_{G2} = 0$	A_3
$E_{p1} = 0$	$B_{RH2} = 102,39$	$B_{G2} = 0$	B_3
$A_{p2} = -155,36$	$C_{RH2} = 14,603$	$C_{G2} = -9,0$	C_3
$B_{p2} = 209,51$			A_4
$C_{p2} = -68,42$			B_4
$D_{p2} = 9,2681$			C_4
$E_{p2} = 0$			

na figura 2.2, o GMP343 possui seu próprio sensor de temperatura, mas as outras variáveis precisam ser medidas.

O GMP343 é capaz de medir a concentração de CO_2 em ambientes com concentração de 0 a 20.000 ppm, mas é mais acurado para o intervalo de 0 a 1000 ppm, intervalo de medição de interesse deste trabalho. No intervalo de concentração de CO_2 de 0 a 1000 ppm a acurácia do sensor é de $\pm (3 \text{ ppm} + 1\% \text{ do valor medido})$. Segundo o manual do fabricante (Vaisala, 2007), a estabilidade do sensor para medições de longo prazo em condições de operação fácil, moderada e severa varia, respectivamente, menos do que 2% da leitura por ano, menos do que 2% da leitura por 6 meses e menos do que 2% da leitura por 3 meses. O local de medição deste trabalho é considerado de fácil operação para o sensor, conforme se pode constatar na Figura 2.3 adaptada do manual do fabricante do GMP343. As condições atmosféricas do monitoramento deste trabalho estão reportadas mais adiante neste trabalho.

2.6.2 LI-7500

O sensor LI-7500 é um Analisador de Gás Infravermelho (IRGA - *InfraRed Gas Analyzer*) fabricado pela empresa LI-COR para utilização em sistemas de medição de fluxos pelo Método das Covariâncias Turbulentas. A Figura 2.4 ilustra o esquema de medição do sensor e seus componentes eletrônicos. Como se pode observar nessa figura, o analisador consiste em uma câmara inferior que contém a fonte de infravermelho e um filtro de chopper que modula essa fonte. O detector de radiação

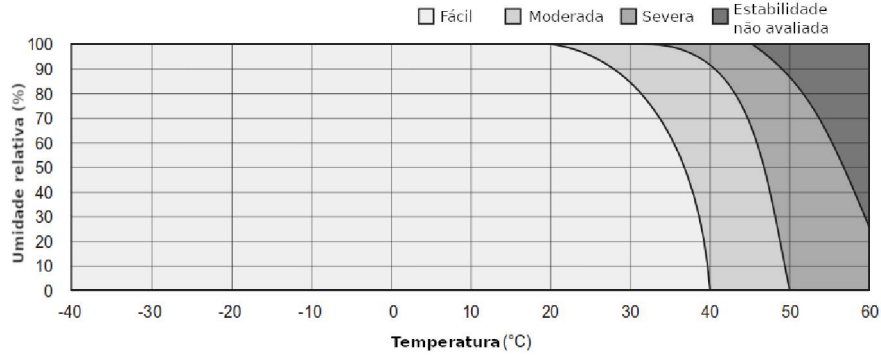


Figura 2.3: Estabilidade do analisador GMP343 em função de variáveis ambientais (adaptado de Vaisala (2007)).

infravermelha é alojado na câmara superior, e o caminho ótico é exposto à atmosfera (por esse motivo é um sensor de caminho aberto). Assim como no GMP343, as janelas do LI-7500 são de Safira, material extremamente durável e resistente a arranhões.

O LI-7500 mede as concentrações de CO_2 e H_2O através da absorção de radiação com comprimentos de onda de $4,26\mu\text{m}$ (CO_2) e $2,59\mu\text{m}$ (H_2O). Um sinal de referência que não é absorvido pelos gases em questão também é emitido, o qual tem comprimento de onda de $3,95\mu\text{m}$. O analisador estima a absorbância (α_i) do gás i (CO_2 ou H_2O) pela equação (LI-COR, 2004):

$$\alpha_i = 1 - \frac{A_i}{A_{io}} \quad (2.78)$$

onde A_i é a energia recebida pelo detector de IR com o comprimento de onda do gás i e A_{io} é a energia detectada do sinal de referência (não absorvido pelo gás i). O sensor mede alternadamente A_i e A_{io} 152 vezes por segundo no mesmo detector. O detector apresenta imperfeições no tempo de resposta, gerando uma sensibilidade cruzada entre os gases medidos que é corrigida pela programação interna do LI-7500. Com essa correção, α_i passa a ser:

$$\alpha_i = \left(1 - \left[\frac{A_i}{A_{io}} + X_{ji} \left(1 - \frac{A_j}{A_{jo}} \right) \right] \right), \quad (2.79)$$

onde X_{ji} é um fator de resposta da sensibilidade cruzada do gás j sobre o gás i obtido durante a calibração de fábrica do sensor (se i é H_2O , j tem que ser CO_2 e vice e versa).

A densidade molar do gás i (ρ_i) é obtida pela equação:

$$\rho_i = P_{ei} f_i (\alpha_i z_t S_i / P_{ei}), \quad (2.80)$$

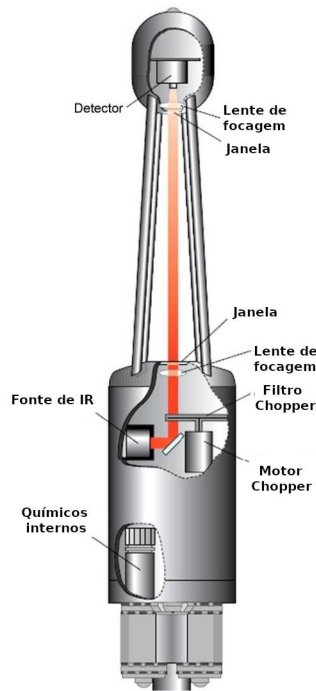


Figura 2.4: Visão geral do LI-7500 (Adaptado de LI-COR (2004)).

onde P_{ei} é a pressão parcial do gás i , f_i é uma função polinomial de calibração com as variáveis independentes: absorvância do gás i (α_i), concentração zero (z_t) e S_i é uma concentração maior (*span*).

A acurácia do LI-7500 é de 1% do CO_2 medido e 2% do H_2O medido. No entanto, a acurácia depende da calibração do LI-7500, a qual consiste em determinar os valores dos coeficientes de calibração da equação de calibração interna do sensor, e ajustar duas concentrações: a menor concentração medida pelo sensor, denominada “zero”, e uma concentração maior, denominada “span”. Os valores dos coeficientes de calibração são válidos por diversos anos, enquanto o zero e o *span* devem ser ajustados regularmente, sendo que o fabricante recomenda intervalos semanais ou mensais de calibração (LI-COR, 2004).

O zero do analisador é principalmente afetado pela temperatura (aproximadamente 0,1ppm/°C para o CO_2 e 10 ppm/°C para o H_2O), mas esse *drift* é medido pela LI-COR e inserido na programação interna do LI-7500 para compensação. A obstrução das janelas óticas do sensor também aumenta o *drift* do zero do sensor. Portanto, enquanto as janelas do LI-7500 estiverem limpas, o zero do sensor deve ser estável por vários meses. Já o valor do *span* do analisador é afetado pela temperatura

e pela pressão. Numa variação da temperatura de 10°C o valor do *span* se altera em 1—2% do valor medido (LI-COR, 2004).

A maior fonte de incerteza das medições do LI-7500 provém da contaminação ou obstrução do caminho ótico. Gotas de água, pó, pólen, etc. que voam através do caminho ótico ou que são depositadas nas janelas óticas afetam a detecção da radiação infravermelha, obtendo densidades de H₂O e CO₂ diferentes da real. Assim, o fabricante recomenda a limpeza regular das janelas óticas e a instalação do instrumento inclinado para fora da vertical para evitar o acúmulo de água em suas janelas.

Capítulo 3

Sítio e Medições

O local de estudo deste trabalho é o reservatório da Usina Hidrelétrica de Itaipu. O reservatório começou a ser formado no ano de 1982 com a conclusão das obras da barragem da Usina. Nesse ano as comportas do canal de desvio foram fechadas, e então uma área composta por florestas, edificações e campos agrícolas foi inundada. O reservatório alcançou seu nível de operação normal, 220 m de elevação em relação ao nível do mar, pela primeira vez em junho de 1984. Nesse nível, o lago tem uma área superficial de 1350 km².

A Usina Hidrelétrica de Itaipu está localizada no rio Paraná. A montante da barragem de Itaipu, em uma distância aproximada de 400 km estão as Usinas Hidrelétricas de Porto Primavera e Rosana. A bacia incremental de drenagem formada entre essas usinas e a barragem de Itaipu tem 147.000 km² de área. Essa área apresenta três principais tipos de uso de terra: florestas naturais ($\sim 12\%$), agricultura ($\sim 48\%$) e agropecuária ($\sim 35\%$) (Balcar, 2014). A maior parte das áreas florestadas estão concentradas na margem do lado paraguaio, mas cerca de 30 m de largura de áreas florestadas compõem a mata ciliar do reservatório no lado brasileiro.

Uma pequena ilha do reservatório localizada nas proximidades da cidade de Missal - PR foi selecionada para a instalação da torre micrometeorológica (latitude 25° 03' 25.72"S; longitude 54° 24' 33.67"O; e altitude 220 m acima do nível do mar). A ilha apresenta condições bastante favoráveis às medições da superfície da água, com distâncias das margens do reservatório de 3000 m para o Norte, 1500 m para o Oeste, 2000 m para o Sul e 500 m para o Leste (veja a figura 3.1). Na figura 3.1 também há uma imagem com uma aproximação do leito do reservatório, que foi gerada com o *software* QGIS Development Team (2009) georreferenciando um mapa com 1:50.000 de escala espacial do ano 1980 (antes do represamento), que pode



Figura 3.1: Local da estação micrometeorológica (Google Maps, 2015) e uma aproximação do leito do reservatório. A ilha é pequena e está representada pelo ponto preto no painel direito.

ser encontrado no site do Instituto de Terras Cartografia e Geociências do Paraná (<http://www.itcg.pr.gov.br/>). Nota-se que no entorno da ilha a profundidade do reservatório é de aproximadamente 20 metros. Com a proximidade do canal principal do reservatório a profundidade aumenta, vide primeira imagem da Figura 3.1, atingindo 140 metros de profundidade no nível normal de operação da usina, que corresponde ao nível de 80 metros do leito do reservatório em relação ao nível do mar.

3.1 Estação micrometeorológica

A estação micrometeorológica foi denominada estação Missal devido à proximidade da cidade de Missal - PR. Nela foram instalados sensores de resposta rápida operando a 20 Hz: um anemômetro sônico (*Campbell Scientific Instruments* modelo CSAT3), um analisador de CO₂ e H₂O infravermelho (*LI-COR Biosciences* modelo LI-7500), e quatro termopares (*Campbell Scientific Instruments* modelo FW03); Os termopares foram instalados acima, abaixo e no centro do caminho sônico do anemômetro, e no centro do caminho ótico do analisador infravermelho. O LI-7500 e o anemômetro foram instalados no nível de 3,76 m acima da superfície.

O LI-7500 foi calibrado de acordo com os procedimentos recomendados pelo fabricante (ajuste do zero e da concentração máxima observada pelo sensor) em janeiro de 2013.

Todas as medições em alta frequência foram realizadas continuamente e armazenadas em arquivos de dados de 10 minutos em um computador que permaneceu durante toda a campanha na estação. Os dados foram depois processados em amostras de 10 minutos, a partir das quais são calculadas várias estatísticas de turbulência e os fluxos.

Também foram realizadas medições em baixa frequência ($\approx 0,002$ Hz) com analisadores da concentração de CO_2 (Vaisälä GMP343; dois na altura de 1,77 m e dois na altura de 3,66 m); temperatura e umidade relativa do ar (*Campbell Scientific Instruments* modelo CS500; na altura de 2,85 m); pressão atmosférica (*Campbell Scientific Instruments* modelo CS100; na altura de 1,73 m); radiação solar (*Kipp & Zönnen*; na altura de 2,67 m) e intensidade de chuva (*MRI*; no nível de 3,00 m).

Em períodos aproximadamente mensais a estação era visitada para limpeza, manutenção e coleta de dados. Nessas visitas se constatou entupimento do pluviômetro por nidificação de marimbondos. Com isso foi necessário utilizar dados diários de uma estação terrestre próxima, estação Itacora¹, para detectar períodos e intensidades de chuva que não foram medidos pelo pluviômetro da estação Missal. A estação Itacora contém um pluviômetro manual com medições de chuva acumulada diária aferidas às 7h e às 17h.

Todos os dados de baixa frequência medidos na estação Missal foram armazenados em médias de 10 minutos. Nas figuras 3.2 e 3.3 estão algumas imagens da estação, com destaque na Figura 3.3 para a disposição dos sensores de CO_2 , principalmente os dois GMP343 utilizados neste trabalho (G1 e G2) e o sensor LI-7500.

Para medir a temperatura da água foram instalados dois sensores L108 *CSI* em uma boia náutica que foi amarrada a 3 km de distância da estação na direção noroeste (veja a figura 3.1). Um deles ficou posicionado para medir a temperatura da superfície da água e o outro foi instalado na profundidade de 25 cm abaixo da superfície.

¹Estação Itacora operada por Águas Paraná, localizada em latitude $25^\circ 06' 33,998''\text{S}$ e longitude $54^\circ 23' 58,999''\text{O}$, com distância aproximada de 2,6 km da estação Missal.



Figura 3.2: Imagens da Estação Missal. Na figura superior direita pode-se visualizar o conjunto de sensores de resposta rápida utilizados no Método das Covariâncias Turbulentas.

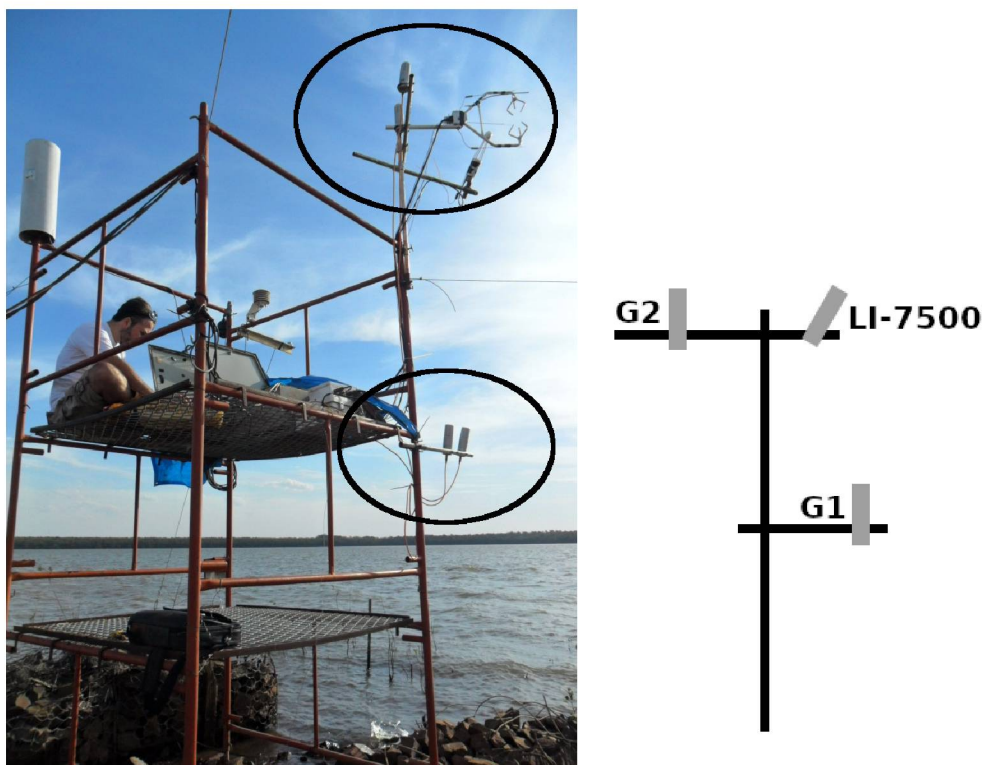


Figura 3.3: Imagens destacando a disposição dos sensores de CO_2 da Estação Missal.

As medições pela Estação Missal procederam de dezembro de 2012 até abril de 2014. Em julho de 2013 foi instalado um sistema mais robusto de fornecimento de energia que permitiu o monitoramento contínuo. As medições apresentadas neste trabalho são de janeiro a novembro de 2013. Durante este período a estação foi continuamente melhorada para corrigir quedas de energia. A Tabela 3.1 apresenta o começo e o fim de cada período de medição quando a estação estava ativamente medindo, bem como o número total de amostras de 10 minutos de dados para esses períodos.

3.2 Controle de qualidade das medições

Os GMP343 foram comprados novos para este trabalho. Antes de serem instalados na estação, eles foram intercomparados em uma campanha de dois dias de medição realizada sobre uma grameira de uma área rural de Tijucas - PR (a descrição do local pode ser encontrada em Crivellaro et al. (2013)). Nesta campanha foram comparados quatro sensores, sendo que G1 e G2 foram os sensores que melhor concordaram. Uma imagem dos sensores instalados para campanha de intercomparação pode ser vista na Figura 3.4, bem como os resultados da intercom-

Tabela 3.1: Períodos de operação da estação micrometeorológica com a quantidade de amostras de 10 minutos de dados medidos.

Períodos	Começo	Fim	# amostras
1	2013-01-23 10:40	2013-01-25 09:10	281
2	2013-02-27 11:10	2013-03-05 16:50	788
3	2013-03-13 00:00	2013-03-20 04:20	967
4	2013-04-04 19:40	2013-04-13 17:00	879
5	2013-07-24 01:20	2013-08-08 15:40	1781
6	2013-08-08 17:10	2013-08-04 15:20	3125
7	2013-09-05 08:40	2013-10-08 15:20	3488
8	2013-10-09 10:00	2013-11-08 08:40	3665
9	2013-11-08 10:00	2013-11-30 15:00	2725

paração entre G1 e G2 ($\bar{\chi}_1$ e $\bar{\chi}_2$ são as concentrações de CO₂ medidas por G1 e G2, respectivamente). O desvio padrão da estimativa da regressão é de 1,36 ppm, que é bem abaixo da acurácia do GMP343 (3 ppm CO₂ + 1% da leitura \sim 6 ppm). Mesmo assim, $\bar{\chi}_1$ foram corrigidos utilizando os dados de $\bar{\chi}_2$ com a correção linear: $\bar{\chi}_{1(\text{corrigido})} = 1,008 \bar{\chi}_{1(\text{não corrigido})} - 0,961$ (ppm), cujos coeficientes foram obtidos no ajuste linear $\bar{\chi}_1 \times \bar{\chi}_2$. As concentrações de CO₂ do GMP343 foram ajustadas para umidade, temperatura e pressão usando a correção recomendada pelo fabricante (ver seção 2.6.1).

G1 e G2 foram instalados na estação Missal em dois níveis diferentes, um no nível de 1,77 m e outro no nível de 3,66 m acima da base da estação. Os GMP343 foram configurados para obter medições a cada 10 minutos através de um filtro autorecursivo interno de medições instantâneas de 2 segundos. Uma vez que o filtro autorecursivo é matematicamente diferente da média em bloco (vide equação (3.2)), as duas operações foram comparadas aplicando ambas na série temporal das concentrações de CO₂ medidas pelo LI-7500 (ω_ℓ) em janeiro de 2013, que corresponde ao período 1 da tabela 3.1. Os resultados da comparação estão no gráfico de dispersão da Figura 3.5, onde se pode constatar que as duas concentrações concordaram dentro de 1,5%, permitindo-se comparar as médias do LI-7500 com os dados do GMP343 obtidos com o filtro autorecursivo interno sempre que necessário.

Os dados medidos em alta frequência foram agrupados em blocos de 10 minutos para o cálculo de fluxos com o Método das Covariâncias Turbulentas. Em alguns

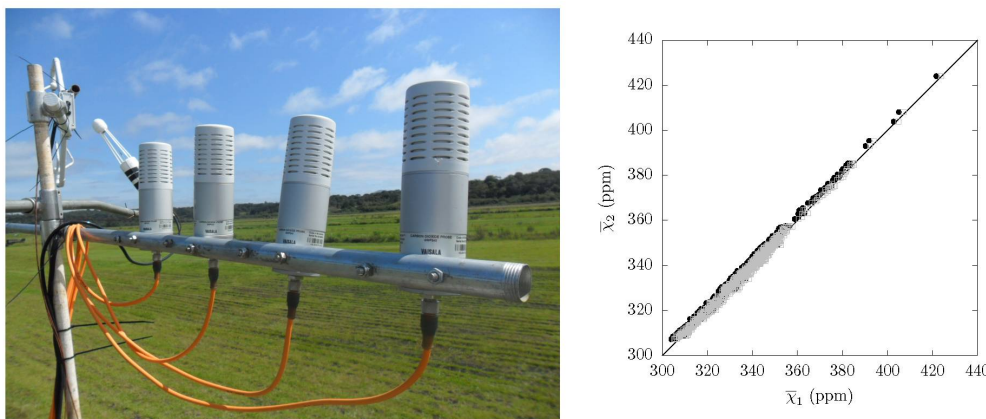


Figura 3.4: À esquerda, fotografia da disposição dos sensores GMP343 na estação instalada para campanha de intercomparação em Tijucas - PR. À direita, gráfico de dispersão da intercomparação entre os sensores G1 e G2 na campanha de Tijucas (os círculos preenchidos são os dados medidos, enquanto que os quadrados sem preenchimento de cor cinza são os resultados da correção aplicada a G1 para fazê-lo concordar com G2). No gráfico também está a reta 1:1.

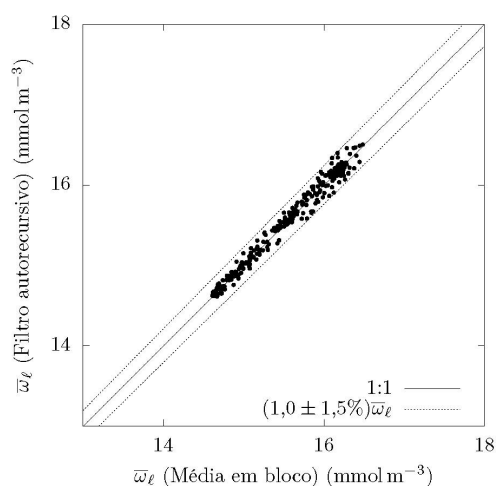


Figura 3.5: Comparação entre concentrações de CO_2 obtidas por médias em blocos de 10 minutos e por um filtro autorecursivo.

dos Blocos observaram-se picos, que são falhas de medições geralmente resultantes de erros eletrônicos no sistema de monitoramento e aquisição, e também da contaminação ótica dos sensores (Vickers e Mahrt, 1996). Para a remoção de picos, os dados instantâneos dos Blocos foram corrigidos com um filtro autorrecursivo linear (Dias, 2013), que é a solução da equação diferencial

$$\frac{d\bar{x}}{dt} + \frac{1}{P}\bar{x} = \frac{1}{P}x(t) \quad (3.1)$$

na forma discretizada:

$$\bar{x}_{n+1} = \frac{\Delta t}{P}x_{n+1} + \left(1 - \frac{\Delta t}{P}\right)\bar{x}_n, \quad (3.2)$$

em que \bar{x} é a média móvel e P é a “janela” do filtro, que deve ser menor do que o tamanho da amostra, que é de 10 minutos neste trabalho, e maior do que o intervalo entre as medições, Δt , do conjunto rápido, que é de 0,05 segundos neste trabalho. Este filtro foi utilizado para substituir os dados de magnitude superior a $\pm 5\sigma$ de uma “janela” de 5 minutos pelo valor médio dos dados da janela, e para identificar as amostras de dados com mais do que 50 picos. Os Blocos com 10 minutos de dados com mais do que 50 picos foram descartados.

Também foram removidos os *outliers* oriundos da comparação entre as concentrações médias de 10 minutos do LI-7500 e GMP343. Para isso, fez-se uso do método de Kamgar Parsi (Kamgar-Parsi et al., 1989) para ajustar uma reta entre $\bar{\rho}_{c,2} \times \bar{\rho}_{c,m}$. A reta obtida pelo método de Kamgar Parsi é menos sensível a *outliers* do que o método dos mínimos quadrados.

O método de Kamgar Parsi obtém a reta que melhor se ajusta a um conjunto de dados com N pontos de um plano com coordenadas $(x_i, y_i), i = 1, \dots, N$, através da equação da reta na forma segmentária:

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} = 1. \quad (3.3)$$

Os parâmetros a e b são os valores em que a reta intercepta o eixo x e y , respectivamente, e $s = -b/a$ é o coeficiente angular da reta. A cada par de pontos ajusta-se uma reta para encontrar ambos os interceptos dos eixos. Os interceptos a_{ij} e b_{ij} de uma reta passando por dois pontos i e j são dados por:

$$\begin{cases} a_{ij} &= (x_j y_i - x_i y_j) / (y_i - y_j), \quad y_i \neq y_j \\ b_{ij} &= (x_i y_j - x_j y_i) / (x_i - x_j), \quad x_i \neq x_j \end{cases} \quad 1 \leq i < j \leq N.$$

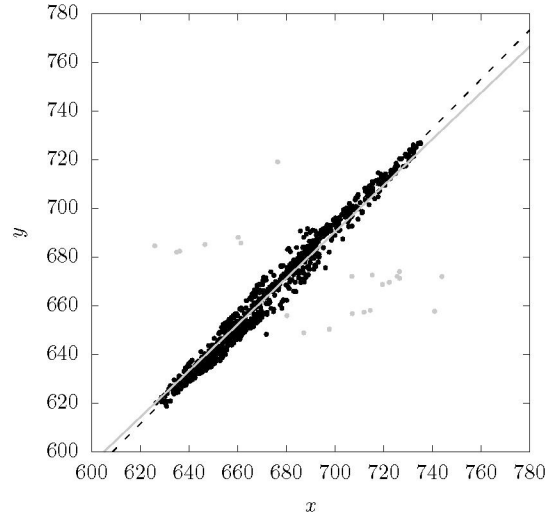


Figura 3.6: Gráfico exibindo os *outliers* (pontos cinzas) removidos pelo método de Kamgar Parsi. A reta cinza foi ajustada com o Método dos Mínimos Quadrados e a reta pontilhada com o método de Kamgar Parsi.

Para N pontos há $L = N(N - 1)/2$ retas ao todo (combinação de N dois a dois), que fornece L estimativas dos interceptos. Em seguida calcula-se a mediana dos interceptos a (\hat{a}) e dos interceptos b (\hat{b}) para determinar a reta que melhor se ajusta aos dados:

$$\frac{\hat{x}}{\hat{a}} + \frac{\hat{y}}{\hat{b}} = 1. \quad (3.4)$$

Na sequência, *outliers* são identificados como valores pontuais três vezes maiores do que o desvio padrão da diferença: $\hat{y} - y$.

A Figura 3.6 exhibe um exemplo de remoção de *outliers* com o método supracitado. Duas retas foram ajustadas a amostra com todos os pontos (cinzas e pretos). A reta ajustada pelo método de Kamgar Parsi é a reta pontilhada, e a reta de cor cinza foi ajustada com o Método dos Mínimos Quadrados. Após remover os *outliers*, as distâncias dos pontos a essas retas é de 3700,5 para a reta de Kamgar Parsi e de 4076,1 para o Método dos Mínimos Quadrados, evidenciando a robustez do método de Kamgar Parsi.

Com o método de remoção de Picos e o método de remoção de *outliers* identificou-se dados espúrios que em geral podem ser atribuídos por medições do LI-7500 realizadas durante ou imediatamente após eventos de chuva. Isso foi confir-

Tabela 3.2: Quantidade de amostras de 10 minutos de dados de cada período de operação da estação Missal após o Controle de Qualidade (C.Q.).

Períodos	Começo	Fim	# amostras após C.Q.
I	2013-01-23 10:40	2013-01-25 09:10	277
II	2013-02-27 11:10	2013-03-05 16:50	767
III	2013-03-13 00:00	2013-03-20 04:20	946
IV	2013-04-04 19:40	2013-04-13 17:00	866
V	2013-07-24 01:20	2013-08-08 15:40	1752
VI	2013-08-08 17:10	2013-08-04 15:20	3114
VII	2013-09-05 08:40	2013-10-08 15:20	3475
VIII	2013-10-09 10:00	2013-11-08 08:40	3617
IX	2013-11-08 10:00	2013-11-23 22:00	1997
X	2013-11-24 00:00	2013-11-30 15:00	700

mado pela comparação com os dados de precipitação diários, medidos duas vezes na estação Itacora, como poderá ser constatado em algumas análises deste trabalho.

O período 9 referenciado na tabela 3.1 foi dividido em dois por causa de um significativo salto observado às 22:00 do dia 23 de Novembro de 2013 na concentração de CO_2 do LI-7500. Com isso, a partir de agora os períodos serão representados por números romanos para enfatizar que há esse período extra. Na tabela 3.2 estão os períodos com a nova numeração e a quantidade de amostras após o Controle de Qualide (C.Q.).

A Figura 3.7 mostra os dados medidos na estação Missal dois dias antes e dois dias depois do salto da concentração de CO_2 que dividiu o período 9 em IX e X (a linha vertical indica o horário em que se dividiu o período 9). Nessa figura, \bar{w}_1 e \bar{w}_2 representam as concentração dos sensores GMP343 G1 e G2 em densidade molar, respectivamente.

Não foi possível encontrar uma explicação para o salto observado na concentração de CO_2 do LI-7500 com base nos dados disponíveis neste trabalho. Nota-se na Figura 3.7 que a temperatura do ar e a umidade relativa são similares durante todos os 4 dias. Na noite em que se constatou o salto na concentração de CO_2 , a intensidade da velocidade do vento era baixa e o CSAT3 operou continuamente com poucos picos. A radiação solar indicou poucas nuvens durante o dia 23 de novembro, sendo que o dia seguinte foi um pouco mais nublado. A anomalia ocorreu exclusivamente

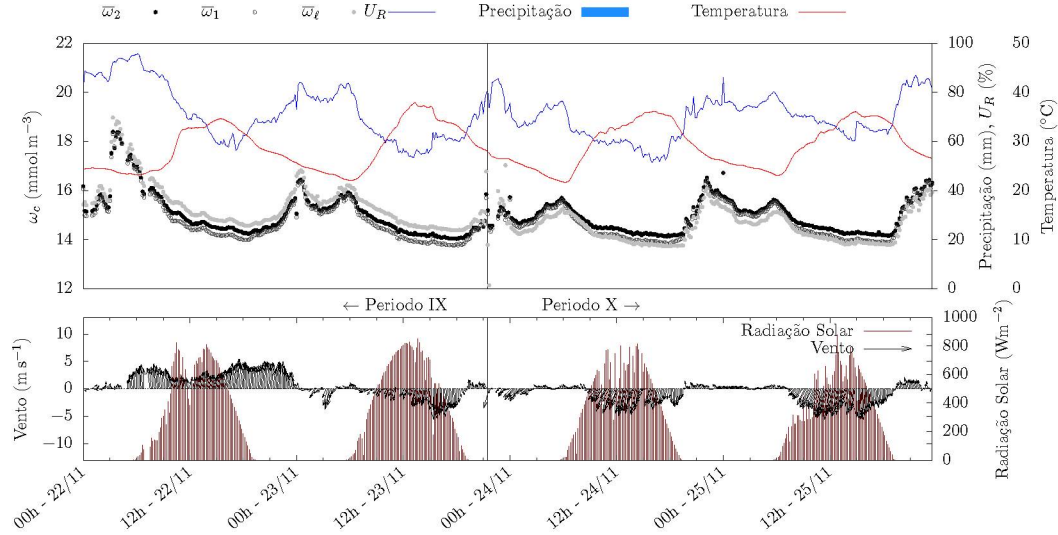


Figura 3.7: Análise detalhada de variáveis meterológicas e CO₂ na estação Missal entre os períodos IX e X

com os dados do LI-7500 (os dados do GMP343 permaneceram operando normalmente), sendo que a concentração de CO₂ permaneceu errática ao redor das 22h. Com uma inspeção nos dados instantâneos observou-se grande quantidade de picos nos blocos de 10 minutos de concentrações de CO₂ medidas pelo LI-7500 (em todos os blocos, inclusive nos que foram excluídos pela rotina de remoção de picos, mas que foram dispostos na Figura 3.7). Antes das 22:00h, $\bar{\omega}_\ell$ (concentrações medidas pelo LI-7500) é consistente acima de $\bar{\omega}_1$ e $\bar{\omega}_2$ (concentrações medidas pelo GMP343), mas cai abaixo de ambos após as 23:40h; Note que $\bar{\omega}_2 > \bar{\omega}_1$ durante todo o período, indicando que a resposta do GMP343 não mudou. Todos os termopares e o sensor de pressão permaneceram operando e reportaram os dados durante todo o período, e nenhuma falha no sistema de energia foi detectada. Como já foi mencionado na seção 3.1, os dados de chuva que estão disponíveis para este trabalho são da estação Itacora que está distante cerca de 5 km da estação Missal. A estação Itacora não detectou chuva na noite do dia 23–24 de novembro. Entretanto, na estação meteorológica automática do INMET localizada em Foz do Iguaçu (distante cerca de 60 km da estação Missal) registrou-se chuva horária variando em 0,2–0,6 mm das 13h às 24h deste dia. É possível que uma leve chuva tenha limpado as janelas do LI-7500, gerando o comportamento observado. No entanto, durante outros períodos com eventos de chuva muito mais intensas, nenhuma mudança aparente foi observada. De qualquer forma, a mudança na concentração de CO₂ do LI-7500 é bastante evidente em comparação

com as concentrações do GMP343, e isso justifica a separação dos dados do período 9 em períodos IX e X para posteriores análises e correções.

Capítulo 4

Correção de campo para fluxos turbulentos de CO₂

Na literatura há diversos trabalhos comparando as medições de analisadores de caminho aberto e de caminho fechado. Muitos deles reportaram resultados semelhantes entre os fluxos medidos por esses instrumentos (Billesbach et al., 2001; Hirata et al., 2007), mas também têm-se encontrado diferenças substanciais nas medições, que têm sido atribuídas a erros dos analisadores de caminho aberto (Grelle e Burba, 2007; Ono et al., 2008).

Há uma série de fontes de degradação dos sinais dos analisadores de caminho aberto. A principal delas é gerada pelo depósito de contaminantes em suas janelas de medição. Isso foi estudado por Fratini et al. (2014) com um analisador de CO₂ e H₂O de caminho aberto em um campo agrícola. Fratini et al. (2014) mostraram que a contaminação ótica altera a sensibilidade da leitura do analisador, afetando tanto as concentrações de CO₂ e H₂O quanto os fluxos desses escalares. No entanto, Fratini et al. (2014) constataram que após a limpeza das janelas do sensor a qualidade do sinal se restabeleceu. A concentração do vapor de água na atmosfera e a umidade relativa do ar também podem estar relacionadas à contaminação ótica dos sensores, pois ambas podem favorecer a aderência de contaminantes na superfície das janelas de leitura do instrumento.

Uma segunda fonte de degradação do sinal dos analisadores de CO₂ de caminho aberto pode derivar do aquecimento/resfriamento do sensor, que produz diferenças entre a densidade do ar amostrado pelo instrumento e a densidade do ar do ambiente (Burba e Anderson, 2005). Burba et al. (2008) constataram em experimentos conduzidos em quatro ecossistemas diferentes (área de pastagem, área de manejo

florestal, plantação de milho e de soja) que a temperatura da superfície do analisador de caminho aberto LI-7500 (LI-COR Biosciences) era sempre 6°C maior do que o ar ambiente durante o dia, devido ao aquecimento gerado pela radiação solar e pelos componentes eletrônicos do sensor. Já no período noturno, o sensor estava mais frio do que a temperatura do ar ambiente, exceto na janela inferior do instrumento, que fica próxima aos componentes eletrônicos do sensor. O aquecimento do sensor pela radiação solar também pode danificar os componentes óticos e eletrônicos do instrumento (LI-COR, 2004).

Em terra, fluxos obtidos por sensores infravermelhos de CO₂/H₂O de caminho aberto geralmente concordam com fluxos medidos por outras técnicas e sensores de caminho fechado quando são corrigidos com métodos consagrados (Burba et al., 2008), mas em medições sobre o oceano esses fluxos têm apresentado divergências, mesmo após essas correções. Segundo Kohsiek (2000); Prytherch et al. (2010a) e Blomquist et al. (2014) os erros nas medições de CO₂ com analisadores de caminho aberto sobre oceanos são gerados pela sensibilidade cruzada entre CO₂ e H₂O. Em geral, os analisadores de CO₂ de caminho aberto têm uma correção interna para esse efeito, mas ela parece ser insuficiente para determinação de fluxos sobre o oceano (Blomquist et al., 2014).

A contaminação ótica é frequentemente citada como a principal causa da interferência do vapor de água nas medições do CO₂ (sensibilidade cruzada). Kohsiek (2000) apontaram a formação de uma lâmina d'água sobre as lentes do sensor como a responsável por esse erro, mas Prytherch et al. (2010a) também constataram esse erro em medições onde as janelas do sensor foram mantidas secas. Para Prytherch et al. (2010a) a sensibilidade cruzada é oriunda de partículas higroscópicas que se depositam nas janelas do sensor. Já Blomquist et al. (2014) verificaram que essa interferência não é exclusiva dos analisadores de caminho aberto, pois também a observaram no analisador de caminho fechado LI-7200. Blomquist et al. (2014) não recomendam medições de fluxos de CO₂ em ar úmido com analisadores de gás infravermelho.

A duração da qualidade das medições dos analisadores de CO₂ de alta frequência depende da frequência com que são calibrados. No entanto, em medições de longo prazo realizadas em locais remotos de difícil acesso, manter o sensor de resposta rápida calibrado pode ser um desafio.

Os analisadores de caminho aberto, e em particular os analisadores da série LI-7500 (LI-COR Inc., Lincoln, NE, USA), são bastante precisos quando calibrados de acordo com as recomendações do fabricante (ajuste do zero e do “span” semanalmente ou mensalmente); caso contrário, os dados medidos podem ser vulneráveis à contaminação por erros sistemáticos (Billesbach, 2011). Mesmo assim, em estudos de medições de fluxos de CO₂ de longa duração onde os sensores foram regularmente calibrados, observou-se que o LI-7500 é bastante estável, com degradação do sinal relativamente pequena (Coutts et al., 2007; Amiro, 2010). De fato, calibrações menos frequentes do LI-7500 em estudos de campo não são incomuns: Hirata et al. (2007) mediram CO₂ por três anos, calibrando o LI-7500 a cada dois meses, e Wang et al. (2010) e Hirata et al. (2013) mediram fluxos de dióxido de carbono durante dois e três anos, respectivamente, calibrando o sensor uma vez por ano. Além disso, a calibração em campo não é livre de limitações: Fratini et al. (2014) recomendam que a calibração em campo seja realizada a temperatura ambiente semelhante à da última calibração. Caso contrário, algum grau de incerteza nas medições pode permanecer.

Neste capítulo, apresenta-se uma técnica de correção das medições do analisador de CO₂ de caminho aberto LI-7500. O sensor foi calibrado em laboratório e posteriormente foi implantado na estação Missal. A distância da estação e as condições de acesso ao local dificultaram a calibração em campo. Em vez disso, um sensor GMP343 de resposta lenta muito estável foi operado lado a lado na mesma altura, para acompanhar a perda da qualidade do sinal do LI-7500 em relação ao GMP343, e também para utilizar o sensor GMP343 como um padrão de campo. Assim, as concentrações de CO₂ medidas pelo GMP343 e observações meteorológicas auxiliares foram utilizadas para corrigir as medições do LI-7500.

Este capítulo foi organizado como se segue: na seção 4.1 compara-se as medições obtidas pelos analisadores de gás infravermelho e identifica-se as variáveis ambientais responsáveis pelas diferenças encontradas entre essas concentrações. Na seção 4.3 e 4.4 apresenta-se um modelo matemático utilizado para correção das concentrações instantâneas do LI-7500 e a sua validação, respectivamente. Na sequência, seção 4.5, o modelo é utilizado para obtenção dos fluxos de CO₂. As conclusões do trabalho desenvolvido neste capítulo estão na seção 4.6.

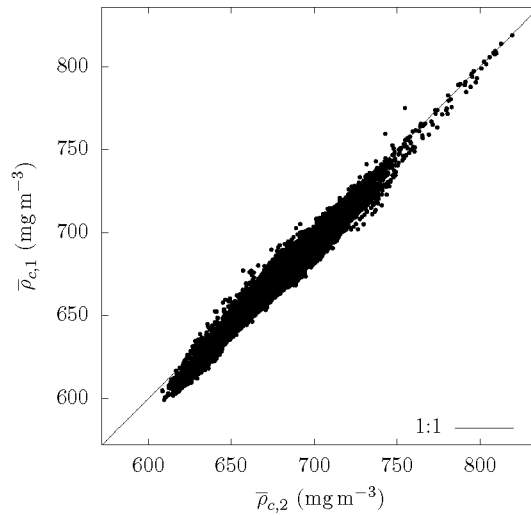


Figura 4.1: Comparação entre as densidades molares dos analisadores GMP343 medidas na estação Missal.

4.1 Intercomparação dos analisadores de CO₂

Neste trabalho, o sensor GMP343 foi utilizado para avaliar as medições do LI-5700 devido à sua alta estabilidade. Conforme apresentado na seção 2.6.1, o período recomendado entre as calibrações do GMP343 é de um ano (Vaisala, 2007). Assim, em diversos trabalhos o GMP343 é calibrado anualmente (Sharma et al., 2013; A. Shusterman et al., 2016). Uma vez que o caminho ótico do sensor é protegido por um filtro (vide seção 2.6.1), este sensor é capaz de operar em condições adversas, por exemplo sob chuva. Sua robustez tem permitido o uso do sensor em várias aplicações, tais como para medir a respiração do solo (Nagy et al., 2011; Järvi et al., 2012; Pumpanen et al., 2015), em um aparato de baixo custo para medição das covariâncias turbulentas (Hill et al., 2017), para medir a concentração de dióxido de carbono sobre uma plataforma no oceano (van der Laan-Luijkx et al., 2010), para medir fluxo de CO₂ sobre a neve (Rains et al., 2016), em longas medições em grandes centros urbanos para avaliar a qualidade do ar (Rigby et al., 2008; A. Shusterman et al., 2016), etc..

Como se pode constatar na Figura 4.1, os dois sensores GMP343 permaneceram estáveis durante todo o período de medição. A variação em torno da reta 1:1 é esperada devido à diferença de nível dos dois sensores GMP343.

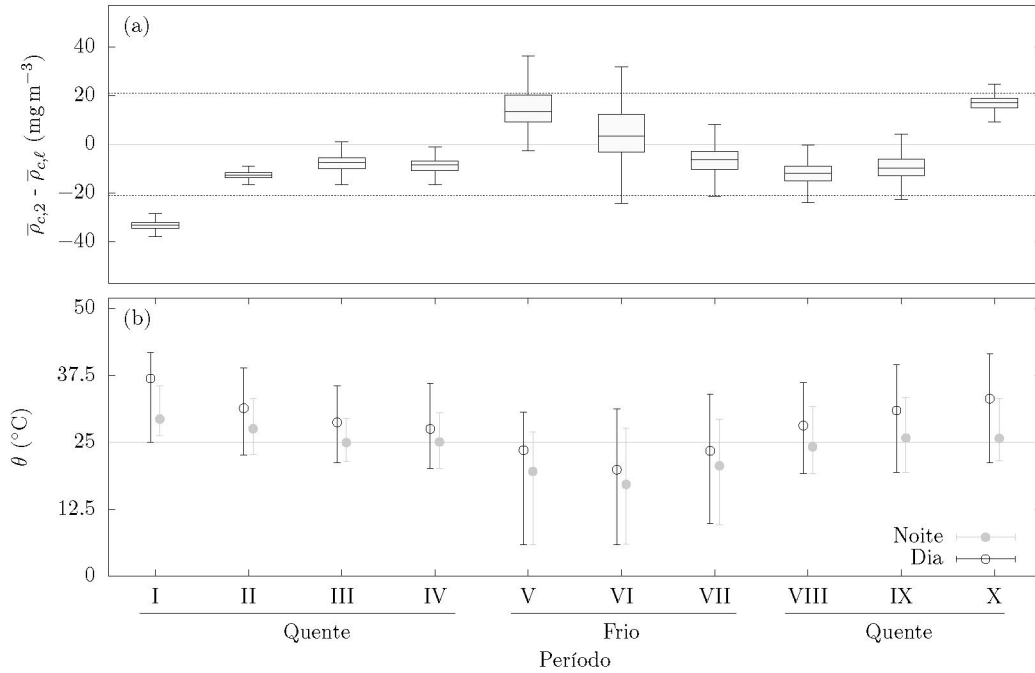


Figura 4.2: (a) Gráfico de boxplot da diferença entre $\bar{p}_{c,2}$ e $\bar{p}_{c,\ell}$ para cada período. As linhas pontilhadas representam 3% da concentração mediana ($3\% \times 704 \text{ mg m}^{-3}$). (b) As barras indicam os maiores e menores valores de temperatura medidos em cada período para dados diurnos e noturnos. Os pontos representam os valores medianos.

A acurácia do GMP343 é de aproximadamente 2% do valor medido quando sua concentração é convertida em concentração mássica (mg m^{-3}), enquanto que a acurácia do LI-7500 é de 1% da medição. Portanto, ao comparar ambos os sensores, espera-se uma diferença máxima da ordem de 3% entre as medições. Essa diferença, calculada com a concentração mediana (para todos os dados) medida pelos sensores (704 mg m^{-3}), está representada na Figura 4.2-a pelas linhas horizontais pontilhadas pretas. A Figura 4.2-a é um gráfico de *boxplot* que exhibe as diferenças entre $\bar{p}_{c,2}$ e $\bar{p}_{c,\ell}$ para os períodos listados na Tabela 3.1. Na Figura 4.2-b estão as temperaturas medianas (círculos), máximas e mínimas (barras) de cada período. Períodos com temperaturas medianas maiores ou iguais a 25°C foram classificados em períodos “quentes”, e os outros em períodos “frios”.

À primeira vista, a Figura 4.2 sugere alto grau de concordância entre os dois sensores, bem dentro de suas acurácias (com exceção do período I, que por outro lado é um dos períodos que apresenta menor dispersão), com muito pouca perda na

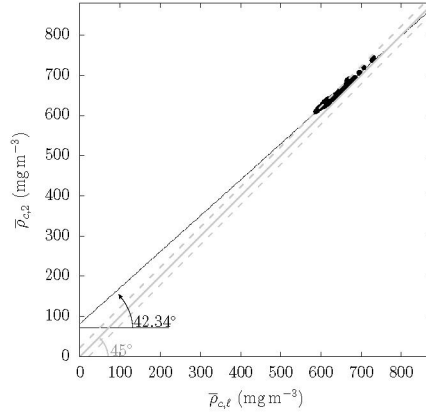


Figura 4.3: Gráfico de dispersão de $\bar{\rho}_{c,\ell} \times \bar{\rho}_{c,2}$ para o Período X, mostrando a diferença entre a inclinação da reta ajustada por uma regressão linear e a reta 1:1. As retas pontilhadas de cor cinza representam 3% da concentração mediana medida pelos sensores (o mesmo apresentado na Fig. 4.2-a).

qualidade do sinal do LI-7500 durante o ano, e que não há aumento sistemático (no tempo) na diferença $\bar{\rho}_{c,2} - \bar{\rho}_{c,\ell}$.

Uma análise minuciosa, entretanto, revela duas questões que têm impacto sobre as estimativas de fluxos derivados do sensor de resposta rápida LI-7500: a sensibilidade da inclinação de $\bar{\rho}_{c,\ell} \times \bar{\rho}_{c,2}$ às condições ambientais (principalmente temperatura e umidade), e (consequentemente) as diferentes regressões que resultam quando os dados diurnos e noturnos são examinados separadamente.

Como será mostrado neste trabalho (mas é amplamente conhecido), é o coeficiente angular da reta de regressão linear ajustado para o procedimento de calibração que é importante para o cálculo do fluxo turbulento. A variação no tempo dessa inclinação nos dados deste trabalho tem um efeito significativo para correções de fluxo, mesmo quando a diferença $\bar{\rho}_{c,2} - \bar{\rho}_{c,\ell}$ permanece dentro do intervalo de 3% definido pela mediana. Esse fato pode ser melhor compreendido graficamente com ajuda da Figura 4.3, que mostra os dados diurnos do período X (vide Tabela 3.2). Note que, embora a maior parte dos dados esteja dentro do intervalo definido para a acurácia dos sensores ($\pm 3\%$ da concentração mediana), a regressão linear indica um coeficiente linear não-nulo e um coeficiente angular pouco menor que 1. Uma descrição detalhada do coeficiente angular e seus efeitos nos fluxos está na Seção 4.2.

Assim como foi mencionado na introdução deste capítulo, a contaminação das janelas do sensor pode ser uma causa do desvio aparente da resposta do LI-

7500. Tendo analisado cuidadosamente os dados, e particularmente nos momentos imediatamente antes e após cada visita de manutenção da estação, concluiu-se que a contaminação não é um fator principal no local da estação Missal, pois o local é bastante “limpo”, rodeado de água por todos os lados; as margens do lago são cobertas com vegetação alta, com uma mata ciliar de aproximadamente 30 m de espessura, que bloqueia a poeira de campos agrícolas adjacentes; a poluição do ar é virtualmente ausente; e chove com frequência no local, o que produz o efeito de limpeza contínua das janelas do LI-7500.

Como se pode inferir da Figura 4.2, o principal fator ambiental que causa discrepâncias entre as leituras dos dois sensores é a temperatura. A esse respeito, as medições apresentadas neste trabalho estão de acordo com os resultados obtidos por Burba et al. (2008), que identificaram subestimativas de fluxos de CO₂ geradas pelo aquecimento da superfície do LI-7500.

A Figura 4.4-a mostra a razão $\bar{\rho}_{c,2}/\bar{\rho}_{c,\ell}$ versus a diferença entre a temperatura do ar medida pelo termopar e pelo CS500 (o qual fica alojado em um ambiente protegido) para o período V. É notável que a perda da qualidade do sinal do LI-7500 é proveniente, principalmente, do aquecimento/resfriamento da superfície do LI-7500, que produz mudanças locais na densidade do ar. A Figura 4.4-b mostra $\bar{\rho}_{c,2}/\bar{\rho}_{c,\ell}$ versus a temperatura medida por um termopar instalado no corpo do LI-7500 para subperíodos de 500-blocos, em ordem cronológica, dentro de cada um dos dez períodos com barras de erro de $\pm 25\%$ da mediana. Os valores medianos para cada período estão na posição dos algarismos romanos. Um laço, ajustado a olho, indica claramente a histerese e, portanto, alguma quantidade de desvio entre os dois sensores. No entanto, como se pode observar no gráfico menor que está na Figura, o desvio é relativamente pequeno quando plotado em uma escala maior. Períodos I e X são *outliers*, gerados pela significativa diferença do coeficiente linear β da regressão linear $\bar{\rho}_{c,2} = \alpha\bar{\rho}_{c,\ell} + \beta$ ajustada em cada um dos subperíodos. Conforme será visto na seção 6.2.1, durante os períodos I e X havia uma grande superfície de terra da ilha em que a estação estava instalada, a qual foi gerada pela variação do nível d’água no reservatório, enquanto que nos outros períodos a área da ilha era menor ou inexistia.

A análise anterior justifica o procedimento adotado neste trabalho de dividir os dados em períodos menores (I–X) com menores variações de temperatura e umidade. Além disso, também se mostra importante a divisão em dados notur-

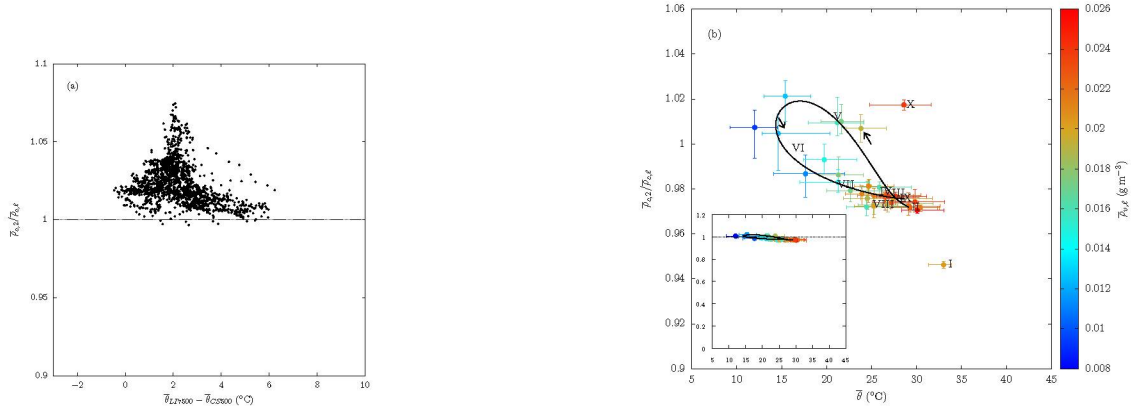


Figura 4.4: (a) Razão entre as concentrações medidas no período V pelo LI-7500 e o GM343 contra as diferenças entre a temperatura medida no caminho ótico do LI-7500 e no ar (medida pelo CS500); e (b) $\bar{\rho}_{c,2}/\bar{\rho}_{c,\ell}$ contra a temperatura média medida no caminho ótico do LI-7500. A concentração mássica do vapor de água é mostrada em cores. O gráfico menor da Figura (b) mostra $\bar{\rho}_{c,2}/\bar{\rho}_{c,\ell} \times \bar{\theta}$ em uma escala maior para enfatizar como a diferença entre as concentrações de CO₂ é mínima.

nos e diurnos, para evitar histerese e produzir correções estatísticas simples para os analisadores de CO₂ de caminho aberto.

4.2 Comportamento da inclinação $\bar{\rho}_{c,\ell} \times \bar{\rho}_{c,2}$

Como mencionado no início do capítulo 4, a correção utilizada neste trabalho se fundamenta na alta estabilidade do GMP343 para correções periódicas (aproximadamente mensais) do LI-7500. Nesta subseção explora-se esta aproximação e também a refina incluindo novas variáveis meteorológicas.

Em geral, as correções são como demonstrado a seguir. Utilizando médias de 10 min., regressões com conjuntos de dados aproximadamente mensais de $\bar{\rho}_{c,\ell} \times \bar{\rho}_{c,2}$ são obtidas na forma

$$\bar{\rho}_{c,2} = \alpha \bar{\rho}_{c,\ell} + \beta. \quad (4.1)$$

Com isso obtém-se os coeficientes α e β . Sob a hipótese de que os coeficientes encontrados podem ser utilizados para correção dos dados de alta frequência, o conjunto de dados do LI-7500 $\rho_{c,\ell}$ pode ser corrigido via

$$\rho_c = \alpha \rho_{c,\ell} + \beta. \quad (4.2)$$

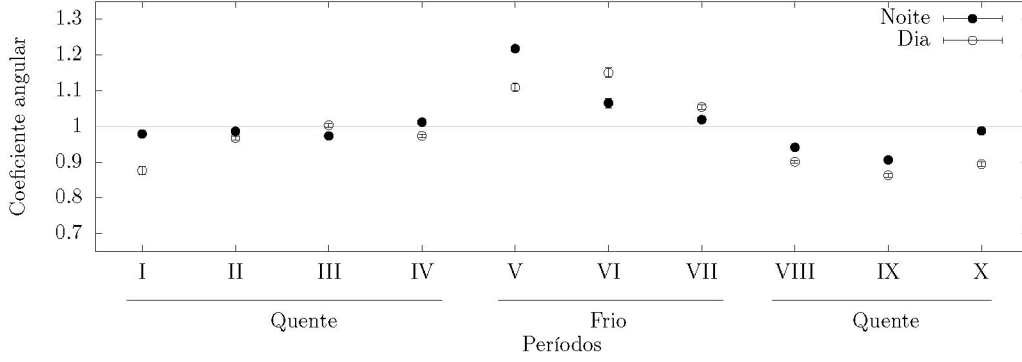


Figura 4.5: Coeficientes angulares (α) das regressões lineares (4.1) ajustadas a todos os dados de cada período de medição. As temperaturas correspondentes são mostradas na Figura 4.2-b.

Em (4.2), ρ_c é o valor corrigido para a concentração escalar instantânea.

Multiplicando (4.2) pela velocidade vertical w ; aplicando a decomposição de Reynolds em média (denotada pelas barras sobre as variáveis) e flutuação turbulenta (denotada pelas plicas) e utilizando os postulados de Reynolds; e, supondo que a rotação de coordenadas foi aplicada, ou seja $\bar{w} = 0$, obtém-se

$$\begin{aligned}
 w\rho_c &= w(\alpha\rho_{c,\ell} + \beta); \\
 \overline{w\rho_c} &= \alpha\overline{w\rho_{c,\ell}} + \beta\bar{w}; \\
 \overline{(\bar{w} + w')(\bar{\rho}_c + \rho'_c)} &= \alpha\overline{(\bar{w} + w')(\bar{\rho}_{c,\ell} + \rho'_{c,\ell})} + \beta\overline{(\bar{w} + w')}; \\
 \overline{w'\rho'_c} &= \alpha\overline{w'\rho'_{c,\ell}}.
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

Portanto, a correção dos fluxos é diretamente proporcional somente ao coeficiente angular α da regressão $\bar{\rho}_{c,\ell} \times \bar{\rho}_{c,2}$; o coeficiente linear β não interfere.

O coeficiente angular α da Equação (4.1) foi calculado para cada período para dados diurnos e dados noturnos. A Figura 4.5 mostra os coeficientes angulares de cada um dos períodos.

A Figura 4.5 mostra que há uma variação sazonal no coeficiente angular e que há uma significativa diferença entre os coeficientes angulares diurnos e noturnos para diversos períodos (inclusive o período I). Note que durante alguns períodos o coeficiente angular pode diferir significativamente de 1, com um correspondente impacto nos valores dos fluxos calculados. Na Figura 4.5, note que durante os períodos I, II, VIII, IX, e X (períodos quentes) α é menor do que 1, enquanto que nos períodos V,

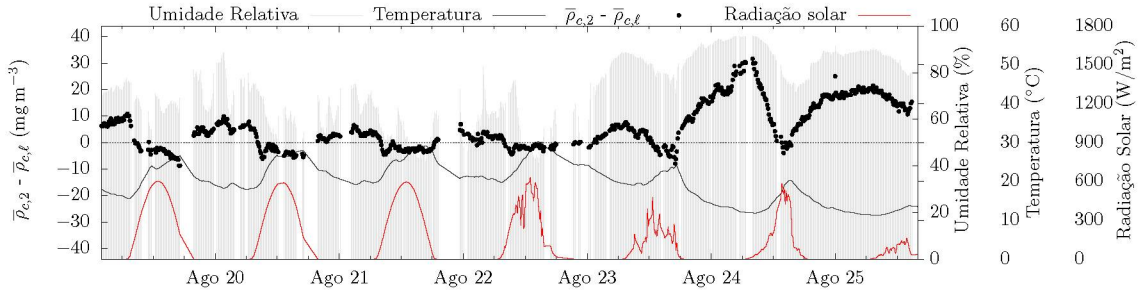


Figura 4.6: Série temporal de uma amostra do Período VI exibindo a diferença de concentração de CO₂, a umidade relativa do ar, a radiação solar e a temperatura do ar.

VI e VII (períodos frios) o oposto ocorreu. Isso mostra que o LI-7500 não é imune a mudanças nas condições ambientais.

Os resultados apresentados na Figura 4.5 estão de acordo com os resultados obtidos por Burba et al. (2008) e Prytherch (2011). Burba et al. (2008) identificaram subestimativas dos fluxos de CO₂ geradas pelo aquecimento da superfície do LI-7500. Já Prytherch (2011) observaram superestimativa dos fluxos de CO₂ devido à contaminação ótica do analisador de caminho aberto pela umidade do ar. Para verificar esses efeitos, avaliou-se a variação da diferença de concentração de CO₂ ($\bar{\rho}_{c,\ell} - \bar{\rho}_{c,2}$) com a temperatura e umidade relativa do ar. Através dessa análise foi possível identificar algumas tendências, como pode ser visto na amostra do Período VI plotada na Fig. 4.6. É notável nesta figura que, durante o dia, quanto maior a temperatura do ar mais negativa é a diferença entre as concentrações do GMP343 e do LI-7500 ($\bar{\rho}_{c,2} < \bar{\rho}_{c,\ell}$), enquanto que a noite essa diferença é positiva ($\bar{\rho}_{c,2} > \bar{\rho}_{c,\ell}$) e aumenta com a umidade relativa do ar. Burba et al. (2008) propuseram correções para o fluxo de CO₂ com medições auxiliares de temperatura em alta frequência, enquanto que Prytherch (2011) propuseram corrigir o efeito da umidade usando flutuações da densidade do vapor de água com uma correção que foi denominada método PKT (discutido em detalhes no capítulo 5).

A Figura 4.7 mostra médias móveis com janelas de 24 horas aplicadas sobre a série temporal de $\rho_{c,2}/\rho_{c,\ell}$, θ e ρ_v . Essa figura mostra que a temperatura e a concentração do vapor de água são os principais fatores da mudança gradual da resposta do LI-7500. Nota-se que os eventos de precipitação interrompem as medições, mas

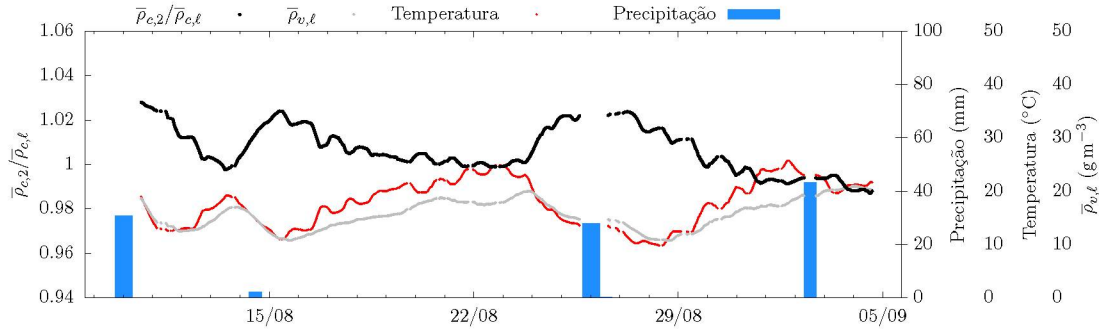


Figura 4.7: Série temporal de uma amostra do Período VI exibindo médias móveis com janelas de 24h da fração $\rho_{c,2}/\rho_{c,\ell}$, da concentração mássica do vapor de água e da temperatura do ar, e dados pontuais de precipitação da estação Itacora.

não promovem nenhuma mudança abrupta na fração $\rho_{c,2}/\rho_{c,\ell}$ (que poderia indicar a limpeza das janelas do sensor pela chuva).

Claramente, tanto a temperatura do ar quanto a umidade têm um impacto na resposta do LI-7500; portanto, neste trabalho faz-se uso de correções com regressões múltiplas utilizando médias de 10 min. dessas variáveis, para posterior utilização nos dados de alta frequência para o cálculo do fluxo de CO₂ correto. Na próxima seção há uma descrição do modelo utilizado para correção das concentrações de CO₂.

4.3 Modelo matemático para correção dos fluxos de CO₂

Conforme já foi mencionado, as medições do LI-7500 sofrem com interferentes ambientais. Nesta seção apresenta-se o desenvolvimento analítico de um modelo matemático que leva em consideração as variáveis identificadas na seção 4.2 para definição do melhor modelo de regressão múltipla.

A partir de agora o intuito é avaliar os coeficientes de uma regressão linear aplicada sobre um período inteiro de medição (um dos períodos de I a X). Para isso, parte-se de uma relação matemática similar à separação de Reynolds, mas para as médias de 10 minutos:

$$\bar{a} = \langle a \rangle + \delta a, \quad (4.4)$$

onde a é uma variável qualquer, \bar{a} é a média de um bloco de 10 minutos, $\langle a \rangle$ é a média de a de um dos períodos de I a X, mas somente de um turno (dia ou noite), e δa é uma flutuação em torno da média do período.

Uma primeira aproximação é a utilização da equação (2.15) nos termos médios:

$$\bar{r}_c = \left(1 + \frac{\bar{\rho}_v}{\bar{\rho}_s} \mu_v\right) \frac{\bar{\rho}_c \bar{\theta} R_s}{\bar{p}}. \quad (4.5)$$

A fim de validar a equação (4.5) comparou-se ambos os lados dessa equação através do quociente $\bar{r}_c / \left(\left(1 + \frac{\bar{\rho}_v}{\bar{\rho}_s} \mu_v\right) \frac{\bar{\rho}_c \bar{\theta} R_s}{\bar{p}} \right)$, aplicando todas as medições do período IV. A média e o desvio padrão desse quociente resultou em 1.000385 ± 0.000018 . Logo, pode-se utilizar a equação (4.5) sempre que necessário.

Na sequência expande-se a equação (4.5) com a separação (4.4):

$$\begin{aligned} \bar{r}_c &= \left(1 + \frac{\langle \rho_v \rangle + \delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle + \delta \rho_s} \mu_v\right) \frac{(\langle \rho_c \rangle + \delta \rho_c) (\langle \theta \rangle + \delta \theta) R_s}{\langle p \rangle + \delta p}, \\ \bar{r}_c &= \left(1 + \frac{\langle \rho_v \rangle + \delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle (1 + \frac{\delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle})} \mu_v\right) \frac{(\langle \rho_c \rangle + \delta \rho_c) (\langle \theta \rangle + \delta \theta) R_s}{\langle p \rangle (1 + \frac{\delta p}{\langle p \rangle})}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Aproximando os termos $1/(1 + \delta \rho_s / \langle \rho_s \rangle)$ e $1/(1 + \delta p / \langle p \rangle)$ por séries de potências truncadas no primeiro termo ($1/(1 + \delta \rho_s / \langle \rho_s \rangle) \approx (1 - \delta \rho_s / \langle \rho_s \rangle)$ e $1/(1 + \delta p / \langle p \rangle) \approx (1 - \delta p / \langle p \rangle)$, respectivamente), obtém-se:

$$\begin{aligned} \bar{r}_c &= \left(1 + \frac{\langle \rho_v \rangle}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v + \underbrace{\frac{\delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v}_{\sim 0,00335} - \underbrace{\frac{\langle \rho_v \rangle \delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle \langle \rho_s \rangle} \mu_v}_{\sim 0,00046} - \underbrace{\frac{\delta \rho_v \delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle \langle \rho_s \rangle} \mu_v}_{\sim 0,00004}\right) \times \\ &\quad \frac{(\langle \rho_c \rangle + \delta \rho_c) (\langle \theta \rangle + \delta \theta) R_s}{\langle p \rangle} \left(1 - \underbrace{\frac{\delta p}{\langle p \rangle}}_{\sim 0,00211}\right). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Na expressão acima foi explicitado o desvio padrão de cada um dos termos em questão (fez-se uso dos dados do período IV). Nota-se que apenas o termo envolvendo o produto entre as flutuações da densidade do ar seco e vapor de água é desprezível (último termo dentro do primeiro parêntesis); portanto, pode-se escrever com bom grau de aproximação,

$$\bar{r}_c = \left(1 + \frac{\langle \rho_v \rangle}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v + \frac{\delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v - \frac{\langle \rho_v \rangle \delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v\right) \frac{(\langle \rho_c \rangle + \delta \rho_c) (\langle \theta \rangle + \delta \theta) R_s}{\langle p \rangle} \left(1 - \frac{\delta p}{\langle p \rangle}\right).$$

Considerando o modelo de pressões parciais de Dalton $p \approx p_v + p_s$, rearranja-se a equação acima como:

$$\bar{r}_c = \left(1 + \frac{\langle \rho_v \rangle}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v + \frac{\delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v - \frac{\langle \rho_v \rangle \delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v\right) \frac{(\langle \rho_c \rangle + \delta \rho_c) (\langle \theta \rangle + \delta \theta) R_s}{\langle p_s \rangle (1 + \frac{\langle p_v \rangle}{\langle p_s \rangle})} \left(1 - \frac{\delta p}{\langle p \rangle}\right),$$

ou seja,

$$\left(1 + \frac{\langle p_v \rangle}{\langle p_s \rangle}\right) \bar{r}_c = \left(1 + \frac{\langle \rho_v \rangle}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v + \frac{\delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v - \frac{\langle r_v \rangle \delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v\right) \times \\ \left(\frac{\langle \rho_c \rangle \langle \theta \rangle R_s}{\langle p_s \rangle} + \frac{\langle \rho_c \rangle \delta \theta R_s}{\langle p_s \rangle} + \frac{\delta \rho_c \langle \theta \rangle R_s}{\langle p_s \rangle} + \frac{\delta \rho_c \delta \theta R_s}{\langle p_s \rangle}\right) \left(1 - \frac{\delta p}{\langle p \rangle}\right).$$

Utilizando a lei dos gases para o ar seco ($p_s = \rho_s R_s \theta$) e substituindo $\langle p_v \rangle / \langle p_s \rangle = \langle r_v \rangle \mu_v$, a equação anterior se torna

$$(1 + \langle r_v \rangle \mu_v) \bar{r}_c = \left(1 + \langle r_v \rangle \mu_v + \frac{\delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v - \frac{\langle r_v \rangle \delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v\right) \times \\ \left(\frac{\langle \rho_c \rangle}{\langle \rho_s \rangle} + \frac{\langle \rho_c \rangle \delta \theta}{\langle \rho_s \rangle \langle \theta \rangle} + \frac{\delta \rho_c}{\langle \rho_s \rangle} + \frac{\delta \rho_c \delta \theta}{\langle \rho_s \rangle \langle \theta \rangle}\right) \left(1 - \frac{\delta p}{\langle p \rangle}\right), \quad (4.8)$$

que pode ser rearranjada em

$$\bar{r}_c = \left(1 + \langle r_v \rangle \mu_v + \frac{\delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v - \frac{\langle r_v \rangle \delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v\right) \left(\frac{\langle \rho_c \rangle}{\langle \rho_s \rangle} + \frac{\langle \rho_c \rangle \delta \theta}{\langle \rho_s \rangle \langle \theta \rangle} + \frac{\delta \rho_c}{\langle \rho_s \rangle} + \frac{\delta \rho_c \delta \theta}{\langle \rho_s \rangle \langle \theta \rangle}\right) \left(1 - \frac{\delta p}{\langle p \rangle}\right) \\ - \langle r_v \rangle \mu_v \bar{r}_c. \quad (4.9)$$

Substituindo \bar{r}_c do lado direito da equação por $\bar{\rho}_c / \bar{\rho}_s$ expandido com a separação (4.4),

$$\bar{r}_c = \left(1 + \langle r_v \rangle \mu_v + \frac{\delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v - \frac{\langle r_v \rangle \delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v\right) \left(\frac{\langle \rho_c \rangle}{\langle \rho_s \rangle} + \frac{\langle \rho_c \rangle \delta \theta}{\langle \rho_s \rangle \langle \theta \rangle} + \frac{\delta \rho_c}{\langle \rho_s \rangle} + \frac{\delta \rho_c \delta \theta}{\langle \rho_s \rangle \langle \theta \rangle}\right) \left(1 - \frac{\delta p}{\langle p \rangle}\right) \\ - \langle r_v \rangle \mu_v \frac{\langle \rho_c \rangle + \delta \rho_c}{\langle \rho_s \rangle \left(1 + \frac{\delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle}\right)}, \quad (4.10)$$

e aproximando $1 / \left(1 + \frac{\delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle}\right) \approx \left(1 - \frac{\delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle}\right)$,

$$\bar{r}_c = \left(1 + \langle r_v \rangle \mu_v + \frac{\delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v - \frac{\langle r_v \rangle \delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v\right) \left(\frac{\langle \rho_c \rangle}{\langle \rho_s \rangle} + \frac{\langle \rho_c \rangle \delta \theta}{\langle \rho_s \rangle \langle \theta \rangle} + \frac{\delta \rho_c}{\langle \rho_s \rangle} + \frac{\delta \rho_c \delta \theta}{\langle \rho_s \rangle \langle \theta \rangle}\right) \left(1 - \frac{\delta p}{\langle p \rangle}\right) \\ - \langle r_v \rangle \mu_v \frac{\langle \rho_c \rangle + \delta \rho_c}{\langle \rho_s \rangle} \left(1 - \frac{\delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle}\right). \quad (4.11)$$

Em seguida rearranja-se a expressão anterior e exibe-se abaixo de cada um dos termos envolvidos o valor obtido para o desvio padrão desse termo (os valores

apresentados são dos dados medidos no período IV).

$$\begin{aligned}
\overbrace{\overline{r_c} - \langle r_c \rangle}^{\delta r_c} &= \underbrace{\frac{\delta \rho_c}{\langle \rho_s \rangle}}_{\sim 0,00003152} + \underbrace{\frac{\langle r_c \rangle \delta \theta}{\langle \theta \rangle} (1 + \langle r_v \rangle \mu_v)}_{\sim 0,00000744} + \underbrace{\frac{\delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v \langle r_c \rangle}_{\sim 0,00000206} - \underbrace{\frac{\delta p}{\langle p \rangle} \langle r_c \rangle (1 + \langle r_v \rangle \mu_v)}_{\sim 0,00000134} \\
&+ \underbrace{\frac{\delta \rho_c \delta \theta}{\langle \rho_s \rangle \langle \theta \rangle} (1 + \langle r_v \rangle \mu_v)}_{\sim 0,00000032} - \underbrace{\frac{\delta \theta}{\langle \theta \rangle} \frac{\delta p}{\langle p \rangle} \langle r_c \rangle (1 + \langle r_v \rangle \mu_v)}_{\sim 0,00000001} - \underbrace{\frac{\delta \rho_c}{\langle \rho_s \rangle} \frac{\delta p}{\langle p \rangle} (1 + \langle r_v \rangle \mu_v)}_{\sim 0,00000006} \\
&- \underbrace{\mu_v \langle r_c \rangle \frac{\delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle} \frac{\delta p}{\langle p \rangle}}_{\sim 0,00000000} + \underbrace{\mu_v \langle r_c \rangle \frac{\delta \theta}{\langle \theta \rangle} \frac{\delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle}}_{\sim 0,00000002} + \underbrace{\mu_v \frac{\delta \rho_c}{\langle \rho_s \rangle} \frac{\delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle}}_{\sim 0,00000008} - \underbrace{\mu_v \langle r_v \rangle \langle r_c \rangle \frac{\delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle} \frac{\delta \theta}{\langle \theta \rangle}}_{\sim 0,00000000} + \underbrace{\mu_v \langle r_v \rangle \langle r_c \rangle \frac{\delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle} \frac{\delta p}{\langle p \rangle}}_{\sim 0,00000000} \\
&+ \underbrace{\mu_v \frac{\delta \rho_c \delta \theta}{\langle \rho_s \rangle \langle \theta \rangle} \frac{\delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle}}_{\sim 0,00000000} - \underbrace{\frac{\delta \rho_c \delta \theta}{\langle \rho_s \rangle \langle \theta \rangle} \frac{\delta p}{\langle p \rangle} (1 + \langle r_v \rangle \mu_v)}_{\sim 0,00000000} - \underbrace{\mu_v \langle r_v \rangle \frac{\delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle} \frac{\delta \rho_c \delta \theta}{\langle \rho_s \rangle \langle \theta \rangle}}_{\sim 0,00000000} - \underbrace{\mu_v \langle r_c \rangle \frac{\delta \theta}{\langle \theta \rangle} \frac{\delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle} \frac{\delta p}{\langle p \rangle}}_{\sim 0,00000000} \\
&- \underbrace{\mu_v \frac{\delta \rho_c}{\langle \rho_s \rangle} \frac{\delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle} \frac{\delta p}{\langle p \rangle}}_{\sim 0,00000000} + \underbrace{\mu_v \langle r_v \rangle \langle r_c \rangle \frac{\delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle} \frac{\delta \theta}{\langle \theta \rangle} \frac{\delta p}{\langle p \rangle}}_{\sim 0,00000000} + \underbrace{\mu_v \langle r_v \rangle \frac{\delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle} \frac{\delta \rho_c}{\langle \rho_s \rangle} \frac{\delta p}{\langle p \rangle}}_{\sim 0,00000000} \\
&+ \underbrace{\mu_v \langle r_v \rangle \frac{\delta \rho_s}{\langle \rho_s \rangle} \frac{\delta \rho_c \delta \theta}{\langle \rho_s \rangle \langle \theta \rangle} \frac{\delta p}{\langle p \rangle}}_{\sim 0,00000000} - \underbrace{\mu_v \frac{\delta \rho_c \delta \theta}{\langle \rho_s \rangle \langle \theta \rangle} \frac{\delta \rho_v}{\langle \rho_s \rangle} \frac{\delta p}{\langle p \rangle}}_{\sim 0,00000000}. \tag{4.12}
\end{aligned}$$

Nota-se que os maiores termos estão na primeira linha da equação acima. Desprezando-se todos os demais,

$$\delta r_c = \delta \rho_c \frac{1}{\langle \rho_s \rangle} + \delta \theta \frac{\langle r_c \rangle}{\langle \theta \rangle} (1 + \langle r_v \rangle \mu_v) + \delta \rho_v \frac{\langle r_c \rangle}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v - \delta p \frac{\langle r_c \rangle}{\langle p \rangle} (\langle r_v \rangle \mu_v + 1). \tag{4.13}$$

Note a grande semelhança entre a equação (4.13) e a equação utilizada para se obter as flutuações turbulentas da razão de mistura de CO₂ (equação (2.48)), exceto pelo termo de pressão atmosférica e pelas médias utilizadas (na equação (4.13) a média é do período todo e na equação (2.48) a média é do bloco).

Embora o desvio padrão disposto na equação (4.12) já tenha evidenciado a importância do termo de pressão atmosférica no modelo teórico, plotou-se na Figura 4.8 as flutuações das razões de mistura de CO₂ calculadas com os dados do LI-7500 ($\delta r_c = \overline{r_c} - \langle r_c \rangle$) contra as flutuações da razão de mistura de CO₂ calculadas com o modelo teórico (4.19) e contra um modelo teórico sem o termo de pressão atmosférica ($\delta r_{c,t2}$) a fim de averiguar o impacto da exclusão do termo desta variável.

Observa-se na Figura 4.8 que a exclusão do termo de pressão atmosférica aumentou o erro da estimativa de δr_c , e que o modelo (4.13) obtém δr_c com exatidão. Na seção 4.4 há uma análise detalhada sobre a validação do modelo.

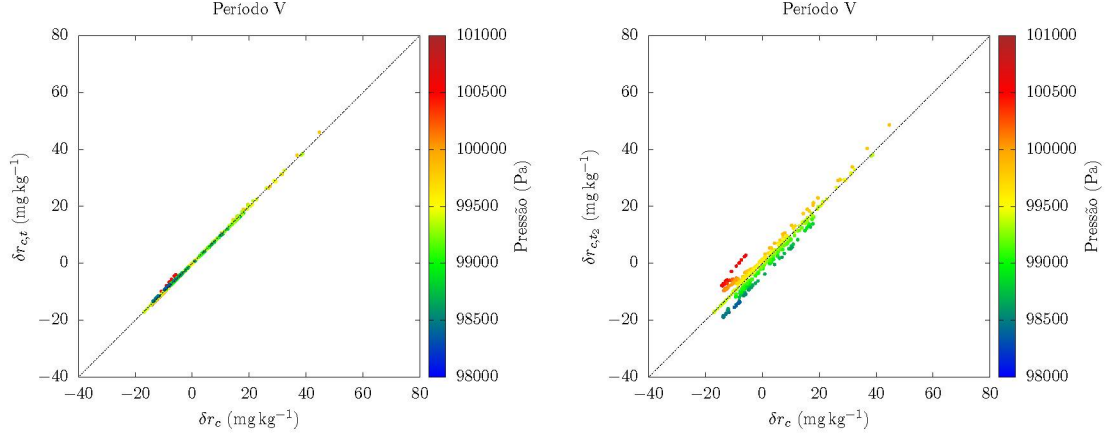


Figura 4.8: Comparação entre o modelo teórico com $(\delta r_{c,t})$ e sem $(\delta r_{c,t_2})$ o termo de pressão atmosférica.

Os coeficientes da equação (4.13) foram denominados α 's. Assim, a flutuação da razão de mistura de CO₂ pode ser calculada através do modelo teórico $(\delta r_{c,t})$:

$$\delta r_{c,t} = \alpha_1 \delta \rho_c + \alpha_2 \delta \theta + \alpha_3 \delta \rho_v + \alpha_4 \delta p, \quad (4.14)$$

onde,

$$\alpha_1 = \frac{1}{\langle \rho_s \rangle}, \quad (4.15)$$

$$\alpha_2 = \frac{\langle r_c \rangle}{\langle \theta \rangle} (1 + \langle r_v \rangle \mu_v), \quad (4.16)$$

$$\alpha_3 = \frac{\langle r_c \rangle}{\langle \rho_s \rangle} \mu_v, \quad (4.17)$$

$$\alpha_4 = -\frac{\langle r_c \rangle}{\langle p \rangle} (1 + \langle r_v \rangle \mu_v). \quad (4.18)$$

Os coeficientes da equação (4.13) podem ser calculados analiticamente conforme demonstrado acima, e também podem ser estimados através de uma regressão linear múltipla com as variáveis independentes $\delta \rho_c$, $\delta \theta$, $\delta \rho_v$ e δp . A flutuação da razão de mistura de CO₂ obtida pelo modelo estatístico foi denominada $\delta r_{c,r}$, e seus coeficientes β 's:

$$\delta r_{c,r} = \beta_1 \delta \rho_c + \beta_2 \delta \theta + \beta_3 \delta \rho_v + \beta_4 \delta p. \quad (4.19)$$

Os modelos (4.14) e (4.19) são aplicados com a concentração mássica de CO₂ do LI-7500 em $\delta \rho_c$, com a concentração mássica do vapor de água medida pelo LI-7500 em $\delta \rho_v$, com a temperatura do ar medida pelo termopar instalado no meio do

caminho ótico do LI-7500 em $\delta\theta$, e com a pressão atmosférica medida pelo LI-7500 em δp . Para encontrar os coeficientes β 's que corrigem as flutuações da razão de mistura de CO₂ ($\delta r_{c,r}$) medidas pelo LI-7500, ajusta-se uma regressão múltipla às razões de mistura de CO₂ do GMP343. Já para validação do modelo teórico, a regressão linear múltipla é ajustada às razões de mistura de CO₂ do LI-7500. A validação do modelo estatístico está na seção 4.4 e a correção dos dados do LI-7500 está na seção 4.5.

A hipótese adotada neste trabalho é de que os δ 's são equivalentes às flutuações turbulentas, para se obter r'_c :

$$r'_c = \rho'_c \beta_1 + \theta' \beta_2 + \rho'_v \beta_3 + p' \beta_4, \quad (4.20)$$

mas sem termo o relativo à pressão atmosférica, pois suas flutuações turbulentas são desprezíveis (Webb et al., 1980). Com isso, a equação obtida é semelhante a equação (2.48):

$$r'_c = \rho'_c \beta_1 + \theta' \beta_2 + \rho'_v \beta_3. \quad (4.21)$$

Obtidas as flutuações turbulentas da razão de mistura de CO₂ com a equação (4.21), calcula-se os fluxos de CO₂ por:

$$\begin{aligned} F_c &= \overline{\rho_s w' r'_c} \\ F_c &= \beta_1 \overline{\rho_s w' \rho'_c} + \beta_2 \overline{\rho_s w' \theta'} + \beta_3 \overline{\rho_s w' \rho'_v}. \end{aligned} \quad (4.22)$$

4.4 Validação do modelo

Devido à histerese apresentada na Figura 4.4, melhores resultados são obtidos ao calcular correções independentes para cada período de medição. Assim, os α 's e β 's foram ajustados individualmente para cada período (I–X) e, dentro de cada período, aos dados diurnos e noturnos separadamente.

Para esta seção, aplicou-se o modelo (4.19) com os dados do sensor LI-7500 tanto na variável dependente $\delta r_{c,r}$ quanto na variável independente $\delta \rho_c$,

$$\delta r_{c,r} = \beta_{1,\ell} \delta \rho_{c,\ell} + \beta_{2,\ell} \delta \theta + \beta_{3,\ell} \delta \rho_v + \beta_{4,\ell} \delta p. \quad (4.23)$$

Com isso, obtém-se os coeficientes $\beta_{i,\ell}$ que devem ser iguais aos coeficientes calculados com o modelo teórico (α_i). Nota-se que esse procedimento é realizado apenas para validação da linearização aplicada neste trabalho, e independe do LI-7500 estar calibrado.

Tabela 4.1: Comparação entre os coeficientes obtidos pelo modelo estatístico e pelo modelo teórico com as medições diurnas.

	$\beta_{1,\ell}/\alpha_1$	$\varepsilon(\beta_{1,\ell})/\alpha_1$	$\beta_{2,\ell}/\alpha_2$	$\varepsilon(\beta_{2,\ell})/\alpha_2$	$\beta_{3,\ell}/\alpha_3$	$\varepsilon(\beta_{3,\ell})/\alpha_3$	$\beta_{4,\ell}/\alpha_4$	$\varepsilon(\beta_{4,\ell})/\alpha_4$
I	0,9830	0,0018	1,0028	0,0029	1,0458	0,0079	0,8560	0,0087
II	0,9915	0,0009	1,0028	0,0023	1,0148	0,0051	0,8653	0,0150
III	0,9945	0,0006	1,0160	0,0023	0,9349	0,0075	0,9663	0,0068
IV	0,9850	0,0006	0,9850	0,0023	1,0105	0,0069	0,8230	0,0134
V	0,9913	0,0009	0,9985	0,0023	1,0629	0,0075	0,9246	0,0054
VI	1,0100	0,0009	1,0072	0,0015	1,0538	0,0058	0,9672	0,0051
VII	1,0085	0,0007	1,0009	0,0015	1,0237	0,0044	1,0030	0,0055
VIII	0,9942	0,0004	0,9987	0,0012	1,0070	0,0026	0,9352	0,0045
IX	0,9840	0,0007	0,9913	0,0019	1,0164	0,0047	0,9310	0,0067
X	0,9878	0,0010	1,0100	0,0031	1,0279	0,0089	0,8796	0,0114

Os resultados da comparação entre os coeficientes teóricos e obtidos com a regressão múltipla estão na Tabela 4.1 para os dados diurnos e na Tabela 4.2 para os dados noturnos. $\varepsilon(\beta_{i,\ell})$ indica o erro da estimativa de cada um dos coeficientes β' s pela regressão múltipla.

O resultado desejado é o da igualdade entre os coeficientes α 's e β 's, mas pode haver alguma diferença devido às hipóteses que foram adotadas no desenvolvimento do modelo teórico. Conforme apresentado na seção 4.3, os coeficientes de maior interesse são os de índice 1, 2 e 3, pois participam do cálculo do Fluxo de CO₂ (vide equação (4.21)). Esses coeficientes foram os que apresentaram os melhores resultados. Entre os coeficientes com os índices mencionados, nota-se que as maiores diferenças estão nos quocientes $\beta_{3,\ell}/\alpha_3$. O maior erro encontrado entre esses coeficientes foi de 8,67% de α_3 no turno noturno do período VI.

Já os quocientes $\beta_{4,\ell}/\alpha_4$, relativos aos coeficientes da flutuação da pressão atmosférica, são os que variaram com maior amplitude e os que apresentaram os maiores erros de estimativa pelas regressões. As diferenças encontradas entre os coeficientes podem ser oriundas das hipóteses adotadas no desenvolvimento do modelo teórico, mas sua principal origem provavelmente está na multicolinearidade entre a flutuação da pressão atmosférica e a flutuação das outras variáveis do modelo, que introduz erro na estimativa dos coeficientes do modelo estatístico pela regressão múltipla (Montgomery e Runger, 2013). Apesar disso, ambos os modelos estimaram os

Tabela 4.2: Comparação entre os coeficientes obtidos pelo modelo estatístico e pelo modelo teórico com as medições noturnas.

	$\beta_{1,\ell}/\alpha_1$	$\varepsilon(\beta_{1,\ell})/\alpha_1$	$\beta_{2,\ell}/\alpha_2$	$\varepsilon(\beta_{2,\ell})/\alpha_2$	$\beta_{3,\ell}/\alpha_3$	$\varepsilon(\beta_{3,\ell})/\alpha_3$	$\beta_{4,\ell}/\alpha_4$	$\varepsilon(\beta_{4,\ell})/\alpha_4$
I	1,0058	0,0017	0,9951	0,0048	1,0440	0,0073	1,0017	0,0079
II	1,0000	0,0008	0,9981	0,0041	0,9947	0,0054	0,9206	0,0170
III	1,0001	0,0005	0,9740	0,0038	1,0107	0,0074	0,9825	0,0034
IV	0,9951	0,0005	0,9632	0,0045	1,0196	0,0091	0,9581	0,0088
V	1,0023	0,0006	0,9900	0,0026	1,0599	0,0062	0,9588	0,0043
VI	1,0066	0,0007	0,9861	0,0019	1,0867	0,0055	0,9833	0,0042
VII	1,0115	0,0006	0,9962	0,0017	1,0345	0,0039	0,9735	0,0049
VIII	0,9984	0,0003	0,9919	0,0017	0,9973	0,0026	0,9650	0,0038
IX	0,9946	0,0005	0,9853	0,0027	0,9931	0,0044	0,9926	0,0075
X	0,9990	0,0006	0,9791	0,0074	0,9769	0,0160	0,9696	0,0122

δr_c com boa acurácia, como pode ser visto na Figura 4.9. Na Figura 4.9 estão os resultados das flutuações da razão de mistura de CO₂ obtidas pelo modelo estatístico ($\delta r_{c,r}$) e pelo modelo teórico ($\delta r_{c,t}$) contra as flutuações das razões de mistura de CO₂ obtidas diretamente com os dados do sensor LI-7500 ($\delta r_c = \bar{r}_c - \langle r_c \rangle$) para o período V. Os mesmos gráficos para os outros períodos estão no Apêndice deste trabalho (vide Figuras A.1 e A.2).

Os coeficientes encontrados são aplicados na equação (4.21) para estimar as flutuações turbulentas da razão de mistura de CO₂ e na sequência os fluxos desse escalar. Novamente, o resultado desejado é o da igualdade entre esses fluxos e os fluxos calculados com o método tradicionalmente utilizado com a correção WPL, equação (2.40). Com o intuito de comparar os fluxos obtidos com ambos os modelos com os fluxos tradicionalmente calculados com a correção WPL, dispôs-se na Figura 4.10 os fluxos do período V calculados com a equação (2.40), F_{WPL} , contra os fluxos calculados com a equação (4.22) para o modelo estatístico ($F_{c,r}$) e para o modelo teórico ($F_{c,t}$). Os resultados obtidos para os outros períodos estão na Figura A.3 e A.4 do apêndice.

Nota-se tanto na Figura 4.10 quanto nos gráficos das Figuras A.3 e A.4, que os fluxos estão na reta 1:1 ou muito próximos dela. Para o propósito de validação do modelo desenvolvido, o melhor resultado é o da igualdade entre os fluxos de CO₂ calculados com a correção WPL e com o modelo estatístico. O modelo teórico

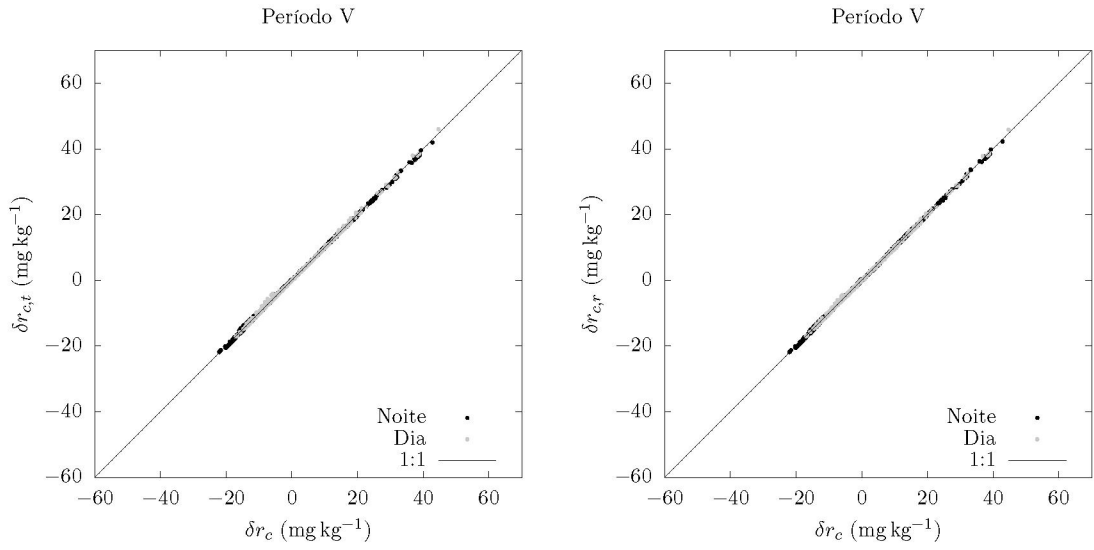


Figura 4.9: Comparação entre os δr_c 's obtidos com os coeficientes teóricos e medidos durante o dia (pontos cinzas) e à noite (pontos pretos).

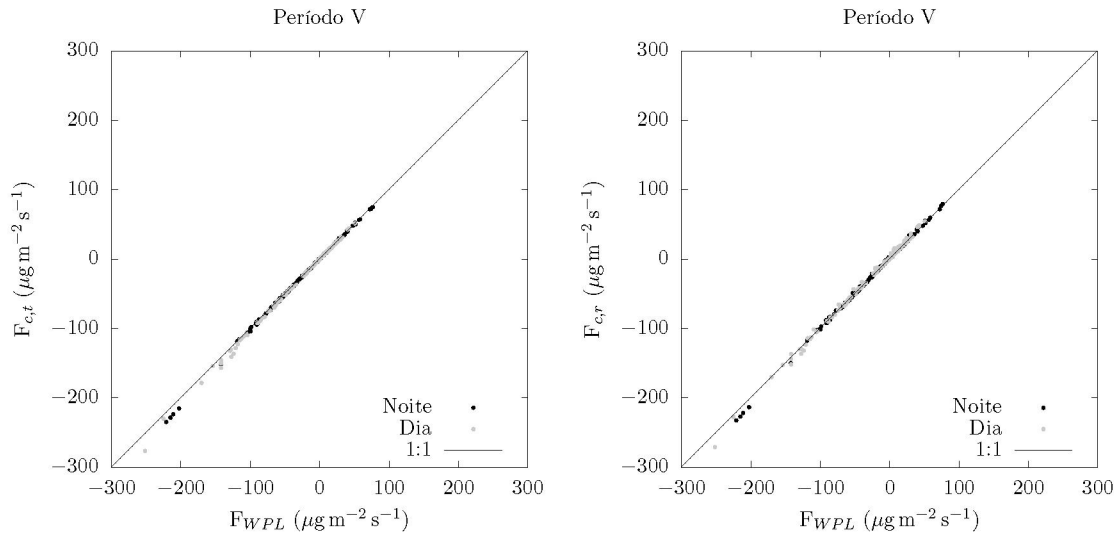


Figura 4.10: Comparação entre os fluxos de CO₂ calculados com a equação (2.40) com os fluxos calculados pelos modelos (4.14) e (4.19). Os pontos cinzas são os fluxos diurnos e os pontos pretos os fluxos noturnos.

Tabela 4.3: Média \pm desvio padrão do quociente $F_{c,r}/F_{WPL}$.

Período	Diurno	Noturno	Período	Diurno	Noturno
I	$0,956 \pm 0,045$	$1,013 \pm 0,011$	VI	$1,000 \pm 0,083$	$1,013 \pm 0,092$
II	$1,014 \pm 0,168$	$1,005 \pm 0,015$	VII	$1,002 \pm 0,061$	$1,003 \pm 0,056$
III	$1,024 \pm 0,095$	$1,014 \pm 0,042$	VIII	$1,007 \pm 0,100$	$1,005 \pm 0,058$
IV	$0,967 \pm 0,089$	$0,988 \pm 0,064$	IX	$0,989 \pm 0,152$	$0,994 \pm 0,026$
V	$1,063 \pm 0,224$	$0,989 \pm 0,121$	X	$0,985 \pm 0,234$	$1,000 \pm 0,015$

foi desenvolvido apenas para encontrar as variáveis do modelo estatístico e para validação deste. Assim, a partir de agora apenas os resultados do modelo estatístico serão avaliados.

Na Tabela 4.3 estão os resultados do valor médio e do desvio padrão da fração $F_{c,r}/F_{WPL}$. Observa-se nessa tabela que os fluxos são aproximadamente iguais, com maior erro nos fluxos diurnos do período V, que apresentou 6,3% a mais do valor do fluxo médio F_{WPL} . Os fluxos obtidos por ambos os modelos são aproximadamente iguais, e os termos das equações dos fluxos também.

A Figura 4.11 mostra uma comparação termo a termo entre as equações (2.40) e (4.22) para o período V e nas Figuras A.6, A.7 e A.8 do apêndice para os outros períodos de medição.

Nota-se nessa figura que os termos das equações dos fluxos são semelhantes, com diferenças um pouco maior nos menores valores do termo $\overline{w'\rho'_c} \times \beta_{1,\ell} \overline{\rho_s w'\rho'_c}$. Os resultados obtidos para os outros períodos foram geralmente melhores do que o que foi encontrado para o período V, como se pode observar nas Figuras A.6, A.7 e A.8. Os resultados encontrados nesta seção validam o modelo de regressão utilizado e mostram que os fluxos obtidos com esse modelo contabilizam a correção WPL.

4.5 Fluxos de CO₂ corrigidos

Conforme visto na seção anterior, o modelo estatístico (4.19) pode ser utilizado para correção dos dados do LI-7500. Nesta seção estão os resultados dessa correção, que foi realizada através do ajuste de regressões múltiplas às razões de mistura de CO₂ obtidas com os dados do GMP343 a cada um dos períodos de medição e para os horários diurnos e noturnos:

$$\delta r_{c,G} = \beta_{1,G} \delta \rho_{c,\ell} + \beta_{2,G} \delta \theta + \beta_{3,G} \delta \rho_v + \beta_{4,G} \delta p, \quad (4.24)$$

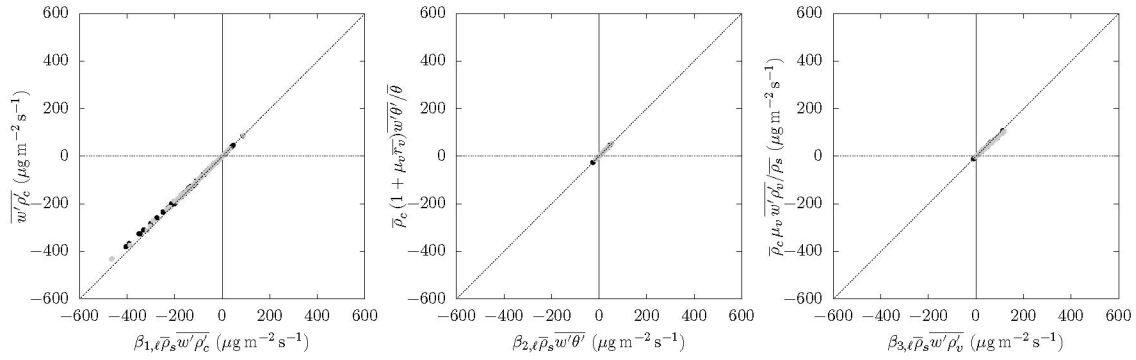


Figura 4.11: Comparação entre os termos da correção WPL e os termos do modelo estatístico para o período V

onde $\delta\rho_{c,\ell}$ e $\delta\rho_v$ são obtidos dos dados do sensor LI-7500, enquanto que $\delta r_{c,G}$ é do sensor GMP343.

Os coeficientes obtidos dessas regressões foram denominados $\beta_{i,G}$ e os fluxos de CO₂ $F_{c,G}$:

$$r'_{c,G} = \beta_{1,G} \rho'_{c,\ell} + \beta_{2,G} \theta' + \beta_{3,G} \rho'_v, \quad (4.25)$$

$$F_{c,G} = \overline{\rho_s w' r'_{c,G}}. \quad (4.26)$$

As razões $\beta_{i,G}/\beta_{i,\ell}$ foram plotadas na Figura 4.12, onde $\beta_{i,\ell}$ são os coeficientes obtidos das regressões múltiplas ajustadas às razões de mistura de CO₂ do LI-7500 (equação (4.23)). Desta forma, é possível identificar a sazonalidade e o efeito das variáveis ambientais que influenciam os fluxos de CO₂. Nessa figura, a barra de erro indica o erro da estimativa dos coeficientes $\beta_{i,G}$ do período e turno em questão.

A figura 4.12 evidencia a contaminação dos dados do LI-7500 por variáveis ambientais (conforme já foi discutido na seção 4.2). Nota-se sazonalidade nos coeficientes, principalmente nos coeficientes da variável temperatura (índice 2), que se distancia gradativamente do valor 1 com a proximidade dos períodos mais frios, e retorna gradativamente com a proximidade dos períodos mais quentes. Os coeficientes da concentração de vapor de água (índice 3) também se distanciam do valor 1 com o tempo, mas até o período VI. Nos outros períodos não há um padrão bem definido da relação entre esses coeficientes com o tempo.

As correções aplicadas alteraram os fluxos conforme apresentado na Figura 4.13 e também na Figura A.5 que está no apêndice. Nota-se nessas figuras que os fluxos noturnos e diurnos, em geral, apresentaram padrões diferentes, corroborando a

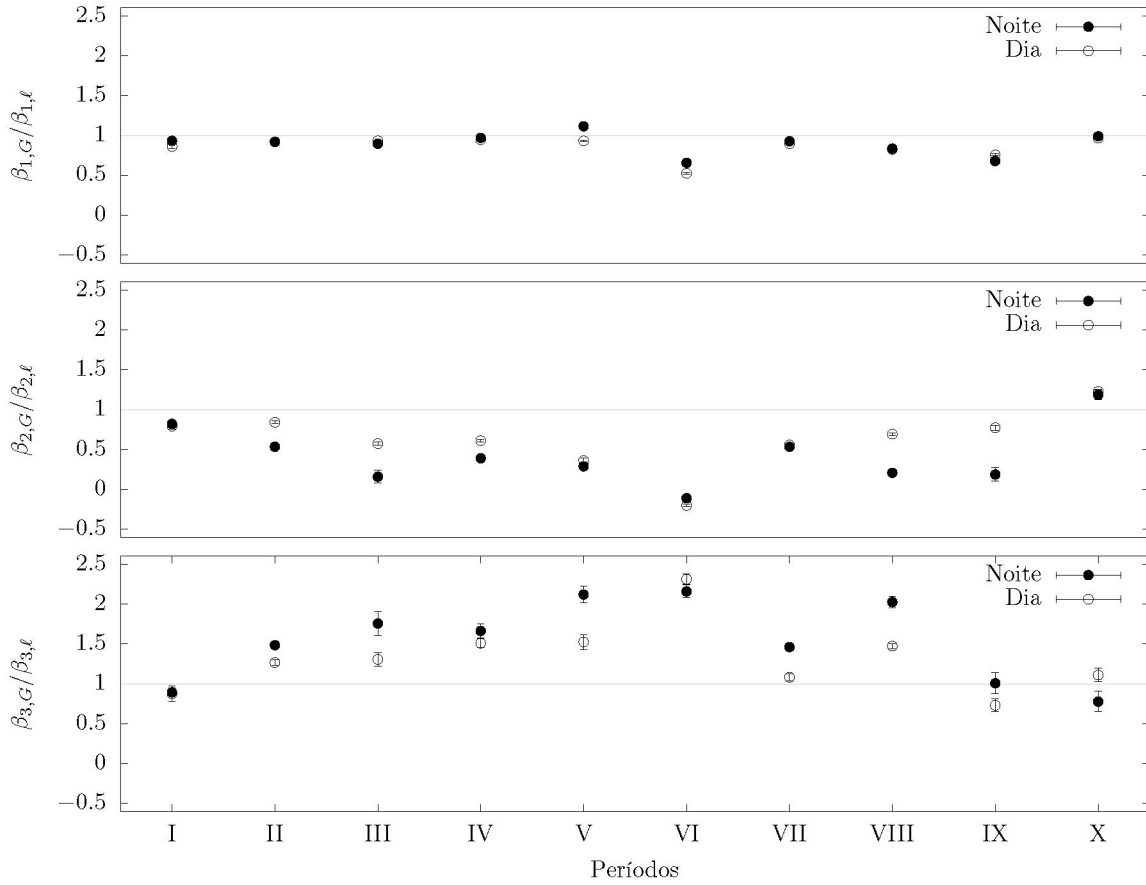


Figura 4.12: Comparação entre os coeficientes obtidos pelas regressões múltiplas que corrigem os fluxos ($\beta_{i,G}$) e os coeficientes utilizados na validação do modelo (β_i). Os índices 1, 2 e 3 são dos coeficientes da flutuação turbulenta da concentração mássica de CO₂, da flutuação turbulenta da temperatura termodinâmica e da flutuação turbulenta da concentração mássica do vapor de água.

importância de aplicar a correção a essas amostras separadamente. Os fluxos de CO₂ medidos em Itaipu corrigidos pelo método apresentado neste capítulo estão descritos com um maior detalhamento no capítulo 6.

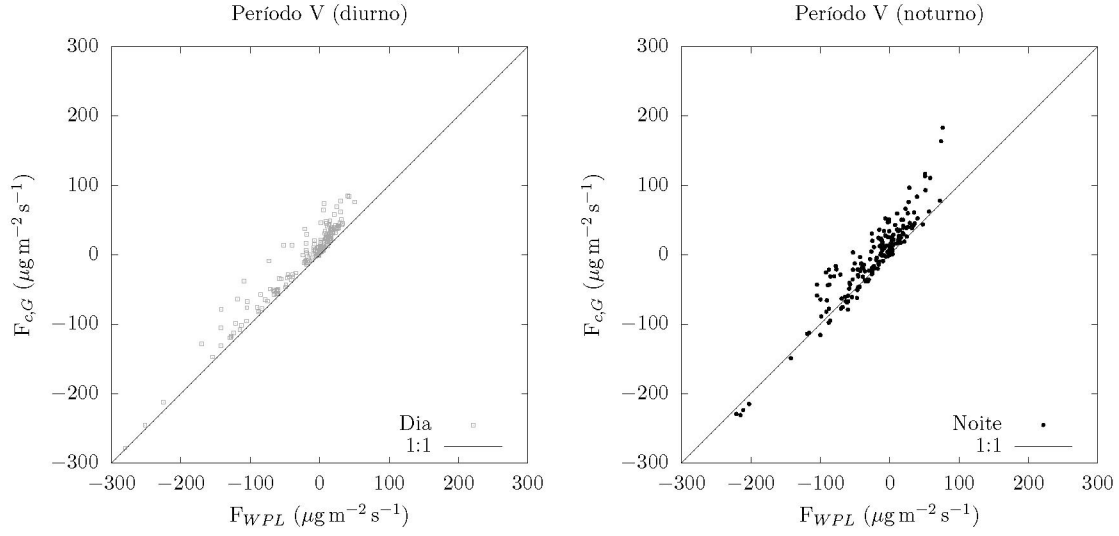


Figura 4.13: Comparação entre os fluxos de CO₂ obtidos pela correção estatística ($F_{c,G}$) e pelo método tradicionalmente utilizado com a correção WPL (F_{WPL}).

Em suma, para aplicação do método de correção proposto neste trabalho é necessário seguir os procedimentos que estão sintetizados no fluxograma da Figura 4.14 e detalhados item a item na sequência.

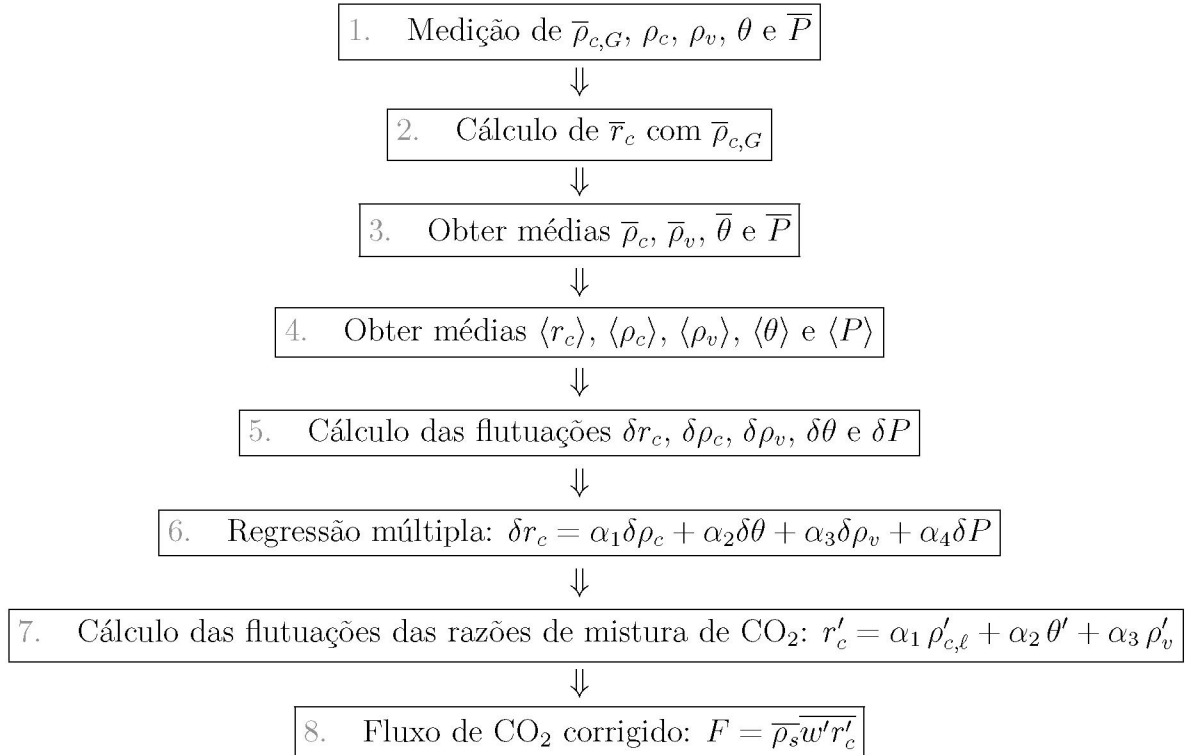


Figura 4.14: Fluxograma para aplicação do método de correção de campo.

1. Definição de um sensor de resposta lenta mais estável do que o analisador de resposta rápida de caminho aberto para ambos operarem no mesmo nível e simultaneamente. Com o sensor de resposta lenta se deve medir $\bar{\rho}_{c,G}$ e com sensores de resposta rápida as variáveis: ρ_c , ρ_v , θ e P . A pressão atmosférica (P) não precisa ser medida em alta frequência;
2. Com as medições do sensor de resposta lenta ($\bar{\rho}_{c,G}$) se deve obter \bar{r}_c ;
3. As variáveis dos sensores de resposta rápida (ρ_c , ρ_v , θ e P) devem ser promediadas no tempo de resposta do sensor de resposta lenta (10 min. neste trabalho): $\bar{\rho}_c$, $\bar{\rho}_v$, $\bar{\theta}$ e \bar{P} ;
4. Cálculo de médias de um longo período de medição (aproximadamente um mês neste trabalho) para dados diurnos e noturnos separadamente: $\langle r_c \rangle$, $\langle \rho_c \rangle$, $\langle \rho_v \rangle$, $\langle \theta \rangle$ e $\langle P \rangle$;
5. Cálculo das flutuações das variáveis médias (δx) em torno das médias dos períodos ($\langle x \rangle$): δr_c , $\delta \rho_c$, $\delta \rho_v$, $\delta \theta$ e δP ($\delta x = \bar{x} - \langle x \rangle$);
6. Regressão múltipla $\delta r_c = \alpha_1 \delta \rho_c + \alpha_2 \delta \theta + \alpha_3 \delta \rho_v + \alpha_4 \delta P$ para obter os α 's;
7. Cálculo das flutuações turbulentas ρ'_c , θ' e ρ'_v . As flutuações turbulentas supracitadas e os coeficientes da regressão múltipla (α 's) são utilizados para calcular as flutuações das razões de mistura de CO₂: $r'_c = \alpha_1 \rho'_{c,\ell} + \alpha_2 \theta' + \alpha_3 \rho'_v$;
8. Cálculo dos fluxos de CO₂ com a equação $F = \bar{\rho}_s \overline{w' r'_c}$.

4.6 Conclusões

Tendo em vista a necessidade da calibração frequente do sensor LI-7500 e a dificuldade de se realizá-la em campo, e os erros de medição por analisadores de caminho aberto comumente relatados na literatura, foi desenvolvida neste trabalho uma correção de campo relativamente simples. O método empregado se baseou na alta estabilidade do sensor de resposta lenta GMP343 para corrigir as razões de mistura de CO₂ obtidas pelo sensor de resposta rápida através de um modelo de regressão múltipla com as variáveis independentes: temperatura do ar, concentração de CO₂, concentração de vapor de água e pressão atmosférica.

Em uma comparação direta entre as concentrações médias de 10 min. dos analisadores de CO₂ LI-7500 e GMP343, constatou-se que as diferenças entre essas concentrações em geral permaneceram dentro do intervalo definido pela acurácia dos sensores. No entanto, ao avaliar os coeficientes angulares das retas ajustadas a $\bar{\rho}_{c,2} \times \bar{\rho}_{c,\ell}$ (GMP343 \times LI-7500) em cada período de medição, observou-se uma variação gerada por interferentes ambientais, principalmente temperatura e concentração de vapor de água, com um correspondente impacto nos fluxos de CO₂. Com o intuito de eliminar esses efeitos, desenvolveu-se um modelo estatístico para correção das concentrações de CO₂ do LI-7500, que foi capaz de produzir resultados extremamente concordantes com um modelo teórico obtido analiticamente. Os fluxos de CO₂ obtidos com o método desenvolvido neste trabalho também concordaram com os fluxos obtidos pelo método tradicionalmente utilizado para correção dos mesmos com a correção WPL, evidenciando a eficácia da abordagem empregada neste trabalho. Nessa comparação observou-se que os termos da correção WPL concordaram com os termos do método desenvolvido neste trabalho; logo, a correção de campo proposta neste trabalho também contabiliza a correção WPL.

O impacto da correção utilizada neste trabalho nos fluxos foi significativa. Os resultados indicaram uma importante contribuição da temperatura e da concentração do vapor de água na atmosfera. As maiores correções (em valor absoluto) ocorreram nos períodos frios.

Capítulo 5

Avaliação da interferência do vapor de água nas medições do CO₂ atmosférico

Os analisadores de gás infravermelho de caminho aberto são os mais utilizados em ecossistemas continentais, mas em oceanos têm-se relatado erros nos fluxos de CO₂ obtidos com esse tipo de sensor (Edson et al., 2011; Blomquist et al., 2014) que também podem estar ocorrendo em fluxos medidos em lagos e reservatórios.

Prytherch et al. (2010b) compararam fluxos medidos no Mar da Noruega com o método das covariâncias turbulentas utilizando um analisador de caminho aberto LI-7500 com fluxos obtidos pelo método de transferência de massa: eles constataram fluxos de quantidade de movimento, calor latente e calor sensível semelhantes entre os dois métodos, mas os fluxos de CO₂ obtidos com o MCT eram em torno de dez vezes maiores que os fluxos obtidos pelo método de transferência de massa. Landwehr et al. (2014) também realizaram medições no Atlântico Norte, mas mediram em alta frequência a concentração de gás carbônico no ar com quatro analisadores, sendo que para dois deles foi construído um aparato experimental que secava o ar antes da medição pelo analisador. Apenas os fluxos de CO₂ obtidos com os sensores que amostraram o ar seco concordaram com os fluxos de CO₂ obtidos por outras parametrizações.

Em princípio, o projeto dos analisadores de gás infravermelho de caminho aberto (IRGA - Infrared Gas Analyzer), tais como o LI-7500, foi desenvolvido para reduzir a contaminação por chuva e *spray* do mar. Além disso, os analisadores de caminho aberto são geralmente instalados inclinados em relação à superfície, conforme indicado no manual do fabricante (ver: LI-7500 CO₂/H₂O *Analyzer Instruction Manual*), para evitar o acúmulo de água na janela inferior do caminho ótico do sensor.

Mesmo assim, pelo fato de o volume de ar amostrado pelos analisadores de caminho aberto não passar por um filtro, pode ocorrer a contaminação ótica do sensor pela formação de uma lâmina d'água sobre sua lente (Kohsiek, 2000) ou partículas que se depositam nas janelas (Prytherch et al., 2010a), que têm sido apontadas como responsáveis por gerar uma correlação entre CO₂ e H₂O maior do que a esperada, mesmo após a correção WPL para as flutuações da densidade do ar. Para lidar com esse problema, Prytherch et al. (2010a) desenvolveram uma correção baseada na Teoria de Similaridade de Monin-Obukhov (TSMO), que foi posteriormente denominada Método PKT. Trata-se de um método iterativo que reduz a dependência que a concentração medida de CO₂ tem da umidade relativa do ar até que a dependência esperada pela TSMO seja alcançada.

A contaminação ótica do LI-7500 aumenta a sensibilidade cruzada entre o H₂O e o CO₂ (Kohsiek, 2000; Prytherch et al., 2010a). De acordo com o manual do LI-7500 (LI-7500 CO₂/H₂O Analyzer Instruction Manual, pp. 2–7, 4, LiCor Inc., Lincoln, NB), há uma leve sensibilidade cruzada entre os gases medidos pelo sensor devido a imperfeições no tempo de resposta do detector, mas isso é corrigido pelo software interno do LI-7500 (vide seção 2.6.2). No entanto, segundo Edson et al. (2011), essa correção não é exata; consequentemente, os analisadores de CO₂ de caminho aberto utilizados para amostrar as flutuações de CO₂ no ar ambiente requerem correções adicionais.

Tanto quanto seja de conhecimento do autor deste trabalho, em lagos e reservatórios de água doce não há relatos da interferência do vapor de água nas medições de CO₂; por exemplo, em nenhum dos trabalhos de Galy-Lacaux et al. (1997); Anderson et al. (1999); Eugster et al. (2003); Vesala et al. (2006); Jonsson et al. (2008) e Mammarella et al. (2015) isso é mencionado. Mesmo assim, neste capítulo avaliou-se os indicadores da possível contaminação das medições de CO₂ realizadas pelo LI-7500 e o efeito do método PKT e da correção de campo (modelo estatístico apresentado na seção 4) na série temporal do fluxo desse escalar.

5.1 Metodologia

Para as análises deste capítulo selecionou-se duas amostras, uma do Período III e outra do período VI. Nota-se na Figura 4.12 que em ambos os períodos há uma importante correção da razão de mistura de CO₂ em função da temperatura do ar e da concentração de vapor de água, sendo que a correção é maior no período VI

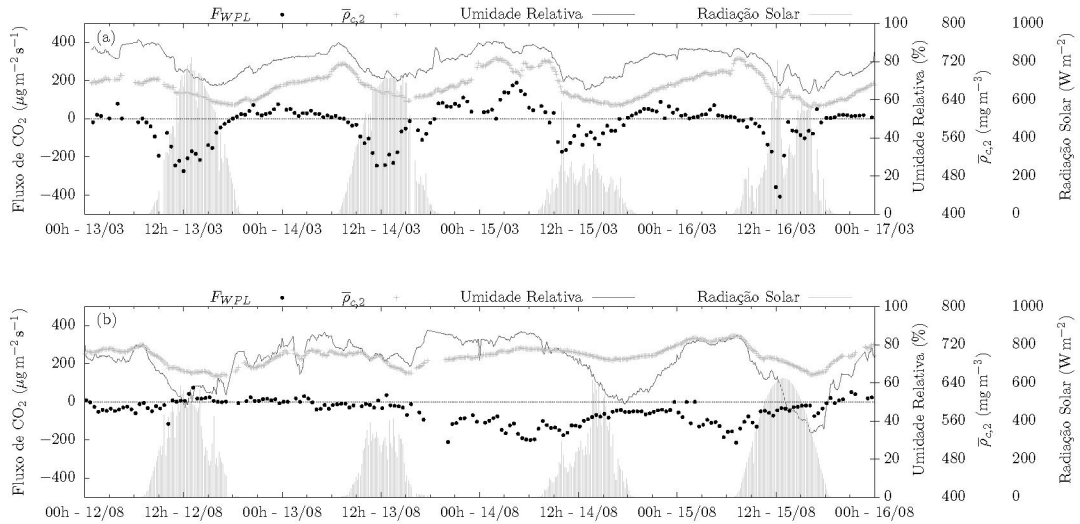


Figura 5.1: Série de dados de fluxos de CO_2 e variáveis atmosféricas médias medidas no reservatório da Usina Hidrelétrica de Itaipu no período 13–17 de março de 2013, painel superior, e 12–16 de agosto de 2013, painel inferior. Os fluxos estão representados pelos círculos preenchidos na cor preta, a Umidade Relativa do ar pela linha contínua preta, a concentração de CO_2 na atmosfera ($\bar{p}_{c,2}$) pelos sinais de soma (+) na cor cinza e a Radiação solar pelas linhas verticais de cor cinza.

do que no período III. As amostras selecionadas desses períodos são de medições realizadas do dia 13 ao dia 17 de março de 2013 e do dia 12 ao dia 16 de agosto de 2013. Essas amostras foram selecionadas devido aos diferentes padrões encontrados nos fluxos de CO_2 , e também porque na primeira amostra a umidade relativa média do ar era maior ($\approx 80\%$) do que na segunda amostra ($\approx 70\%$), tal como pode ser estimado no intervalo de variação da Figura 5.1.

Os fluxos exibidos nessa figura foram calculados com o método tradicionalmente utilizado no MCT com a correção WPL (Baldocchi, 2003), porém sem as correções propostas no capítulo anterior, eq. (2.40). Nessa Figura também foi plotada a variável $\bar{p}_{c,2}$, que foi utilizada para obter a razão de mistura de CO_2 (r_c) que corrige os fluxos pelo modelo estatístico, conforme descrito no capítulo 4.

O nível do reservatório varia ao longo do ano, aumentando e diminuindo a área da ilha em que a estação micrometeorológica foi instalada. Nas amostras apresentadas neste capítulo a ilha estava inundada; logo, tanto a ilha da estação quanto as margens do reservatório não interferiram nas medições dos fluxos analisados. As distâncias da estação às margens do reservatório dispostas na Figura 3.1 eviden-

ciam uma grande pista de vento (*fetch*) para a medição de fluxos turbulentos. As informações sobre o *footprint* dos fluxos estão no capítulo 6.

Prytherch et al. (2010a) observaram uma forte relação de dependência entre a umidade relativa do ar (U_R) e a razão de mistura do CO₂ (r_c), ambas medidas em alta frequência. Um efeito similar também foi encontrado por Kohsiek (2000). Segundo esses autores, a correlação observada é consequência da contaminação ótica dos analisadores de gás de caminho aberto. Prytherch et al. (2010a) encontraram correlação negativa entre r_c e U_R , em que a razão de mistura de CO₂ diminuía com o aumento da umidade relativa do ar. Para investigar esse comportamento nos dados da amostra utilizada neste capítulo, utilizou-se a correlação de Pearson (r) entre os valores instantâneos de r_c e U_R para amostras de 30 minutos.

Uma vez que os sensores utilizados neste trabalho não medem a umidade relativa do ar (U_R) em alta frequência, ela foi calculada na frequência de 20 Hz com a equação

$$U_R = \frac{e_a}{e_s}, \quad (5.1)$$

em que e_s é a pressão de saturação do vapor de água na atmosfera e e_a é a pressão do vapor de água na atmosfera,

$$e_s = 610,78 \exp(17,2694(\theta - 273,15)/(\theta - 35,86)), \quad (5.2)$$

$$e_a = R_v \theta \rho_v, \quad (5.3)$$

respectivamente. Note que θ e ρ_v ($\rho_v = \omega_v M_v$) são medidas em alta frequência.

Os dados medidos em alta frequência foram agrupados em blocos de 30 minutos para o cálculo de fluxos com o Método das Covariâncias Turbulentas. Os fluxos de CO₂ (F_{WPL}) foram calculados com a equação (2.40), aplicando todos os procedimentos padrão: remoção da tendência linear de amostras de 30 minutos (Moncrief et al., 2004; Dias, 2013); e rotação do campo de velocidades do vento para alinhar o eixo x com a direção média do vento no período de 30 minutos e remover a velocidade vertical média (Finnigan et al., 2003; Dias, 2013).

Além disso, as razões de mistura de CO₂ medidas pelo LI-7500 foram corrigidas por duas técnicas diferentes: o método desenvolvido por Prytherch et al. (2010a), denominado Método PKT e que está descrito na sequência, e a correção de campo apresentada na seção 4.3, equação (4.19). Para esses dois casos os fluxos foram calculados com a equação (2.41), tendo sido denominados F_{pkt} e $F_{c,G}$ os fluxos obtidos das razões de mistura de CO₂ corrigidas pelo método PKT e pela correção

de campo, respectivamente. Neste capítulo, os blocos de 10 minutos de dados de razões de mistura de CO₂ obtidas pela correção de campo apresentada na seção 4.3 foram agrupados em blocos de 30 minutos para o cálculo dos fluxos de CO₂ corrigidos ($F_{c,G}$).

O método PKT foi proposto por Prytherch et al. (2010a) para correção da contaminação ótica de analisadores de gás CO₂ de caminho aberto. Esse método é aplicado sobre a razão de mistura de CO₂. Então foi necessário obter essa variável com os dados do analisador LI-7500, que mede a densidade molar de CO₂ no ar (ω_ℓ). O método empregado para obter r_c instantâneo é o mesmo de Prytherch et al. (2010a); Miller et al. (2010) e Edson et al. (2011):

$$\begin{aligned} p_v &= \rho_v R_v T, \\ p_s &= p - p_v, \end{aligned} \tag{5.4}$$

$$\begin{aligned} \rho_s &= p_s / (R_s T), \\ r_c &= \rho_{c,\ell} / \rho_s. \end{aligned} \tag{5.5}$$

A contribuição das flutuações turbulentas da pressão atmosférica para as flutuações da densidade do ar é geralmente considerada insignificante, e desprezada (Webb et al., 1980; Edson et al., 2011). Assim, calculou-se a correção (5.5) utilizando as pressões médias de cada bloco medidas com o sensor LI-7500.

Para aplicação do método primeiro se deve remover a dependência da umidade relativa do ar dos dados de CO₂. Se $r_c^{(0)}$ e U_R são os conjuntos de medições instantâneas da razão de mistura do CO₂ e da umidade relativa do ar, respectivamente, obtém-se

$$(r_c^{(0)} - \bar{r}_c) = m^{(0)}(U_R - \bar{U}_R) + S_c, \tag{5.6}$$

em que $m^{(0)}$ é o coeficiente angular da regressão linear ajustada a $(r_c^{(0)} - \bar{r}_c) \times (U_R - \bar{U}_R)$ e S_c é o conjunto das razões de mistura de CO₂ instantâneas livres do efeito de contaminação pela umidade relativa do ar, sendo obtido a partir do reordenamento da equação (5.6):

$$S_c = (r_c^{(0)} - \bar{r}_c) - m^{(0)}(U_R - \bar{U}_R). \tag{5.7}$$

Em seguida, extrai-se de S_c as flutuações turbulentas da razão de mistura de CO₂ por remoção da dependência linear (Dias, 2013),

$$r'_c(t) = S_c(t) - (\alpha t + \beta), \tag{5.8}$$

em que α e β são obtidos da regressão linear de S_c contra t . Com esses dados obtém-se uma estimativa para a escala turbulenta da razão de mistura de CO₂ (r_{c*}):

$$\begin{aligned}\overline{w'r'_c} &= u_* r_{c*}, \\ r_{c*} &= \frac{\overline{w'r'_c}}{u_*},\end{aligned}\tag{5.9}$$

onde $u_* = -\overline{w'u'}$ é a velocidade de atrito, e u' e w' são flutuações das componentes longitudinal e vertical da velocidade do vento, respectivamente.

Supondo que as funções de similaridade para a razão de mistura de CO₂ e H₂O são iguais ($\phi_{r_c} = \phi_{r_v}$), obtém-se uma estimativa para a variação da razão de mistura de CO₂ com a umidade relativa do ar, arranjando essa expressão da seguinte forma:

$$\begin{aligned}\frac{\kappa z}{r_{c*}} \frac{\partial \overline{r_c}}{\partial \overline{z}} &= \phi_{r_c} = \phi_{r_v} = \frac{\kappa z}{r_{v*}} \frac{\partial \overline{r_v}}{\partial \overline{z}} \\ \frac{\partial \overline{r_c}}{\partial \overline{r_v}} &= \frac{r_{c*}}{r_{v*}} \\ \frac{\partial \overline{r_c}}{\partial \overline{U_R}} \frac{\partial \overline{U_R}}{\partial \overline{r_v}} &= \frac{r_{c*}}{r_{v*}} \\ \frac{\partial \overline{r_c}}{\partial \overline{U_R}} &= \frac{r_{c*}}{r_{v*}} \frac{\partial \overline{r_v}}{\partial \overline{U_R}}.\end{aligned}\tag{5.10}$$

Com isso obtém-se uma estimativa para o coeficiente angular da reta $\overline{U_R} \times \overline{r_c}$:

$$m^{(1)} = \frac{r_{c*}}{r_{v*}} \frac{\partial \overline{r_v}}{\partial \overline{U_R}},\tag{5.11}$$

em que $\partial \overline{r_v} / \partial \overline{U_R}$ é obtido do coeficiente angular da reta ajustada aos dados de U_R contra r_v , e r_{v*} é a escala turbulenta da razão de mistura do vapor de água ($r_{v*} = \overline{w'r'_v} / u_*$).

Com $m^{(1)}$, corrige-se as razões de mistura de CO₂ com uma equação semelhante a (5.6):

$$r_c^{(1)} = \overline{r_c} + m^{(1)}(U_R - \overline{U_R}) + S_c.\tag{5.12}$$

Na sequência obtém-se as flutuações turbulentas de $r_c^{(1)}$ para calcular $m^{(2)}$ com uma equação similar a equação (5.11), etc.. Esse procedimento é iterado até se obter um valor do fluxo de CO₂ estável: segundo Prytherch et al. (2010a), o critério para o término da iteração é $|F_c^{(i)} - F_c^{(i-1)}| \leq 0,04 \text{ mol m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, onde $F_c^{(i)}$ é o fluxo calculado na i -ésima iteração. Caso a iteração não convirja em 10 passos, Prytherch et al. (2010a) sugerem a rejeição do resultado obtido pelo método PKT. No entanto, isso não aconteceu no conjunto de dados analisados neste capítulo, ou seja: o método sempre convergiu.

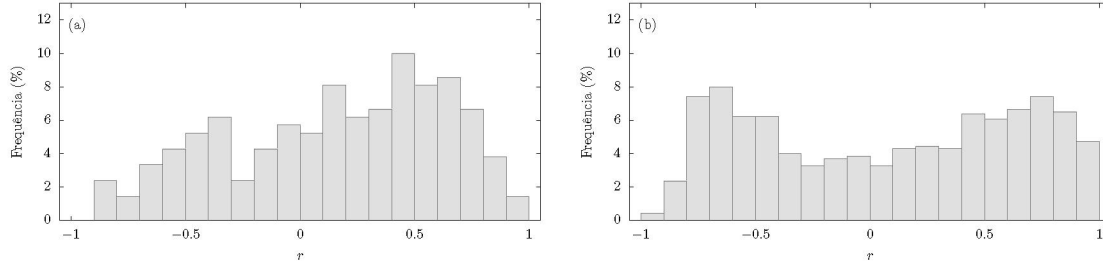


Figura 5.2: Histograma dos coeficientes de correlação de Pearson obtidos de $U_R \times r_c$ em cada um dos blocos de 30 minutos de dados instantâneos utilizados para o cálculo dos fluxos de CO₂ dispostos na figura 5.1. O histograma esquerdo (a) é da amostra do dia 13 ao dia 17 de março de 2013, e o histograma direito (b) da amostra do dia 12 ao dia 16 de agosto de 2013.

5.2 Resultados

Kohsiek (2000) e Prytherch et al. (2010a) mostraram que a concentração de CO₂ decrescia com o aumento da umidade relativa do ar, marcando uma correlação negativa entre essas variáveis. Conforme já foi mencionado, a relação entre a umidade relativa do ar e a razão de mistura de CO₂ foi avaliada através da correlação de Pearson (r) entre U_R e r_c para cada um dos blocos de 30 minutos de dados instantâneos utilizados para se obter os fluxos de CO₂. As correlações foram plotadas nos histogramas da Figura 5.2.

Nota-se no histograma da figura (5.2), que as correlações não ocorreram como observado por Kohsiek (2000) e Prytherch et al. (2010a). Os dados de r_c medidos por esses autores tinham, predominantemente, uma relação linear negativa com a umidade relativa do ar (U_R). Já para os dados avaliados neste capítulo, as correlações de Pearson calculadas são tanto negativas quanto positivas, sendo bem distribuídas entre -1 e $+1$, e com mais correlações positivas do que negativas.

Os resultados dos fluxos de CO₂ corrigidos pelo método PKT e pelo modelo estatístico são mostrados nas Figuras 5.3 e 5.5, respectivamente. Em ambas as figuras também foram plotadas a radiação solar e os fluxos de CO₂ calculados com método tradicional incluindo a correção WPL, equação (2.40). Nota-se na Figura 5.3 que o método PKT aumentou a dispersão dos fluxos, gerando fluxos consecutivos com valores significativamente diferentes. Na Figura 5.4 se compara ambos os fluxos em um gráfico de dispersão. Observa-se na figura 5.4 uma grande dispersão dos dados tanto na amostra do mês de março quanto na amostra do mês de agosto, evidenciando

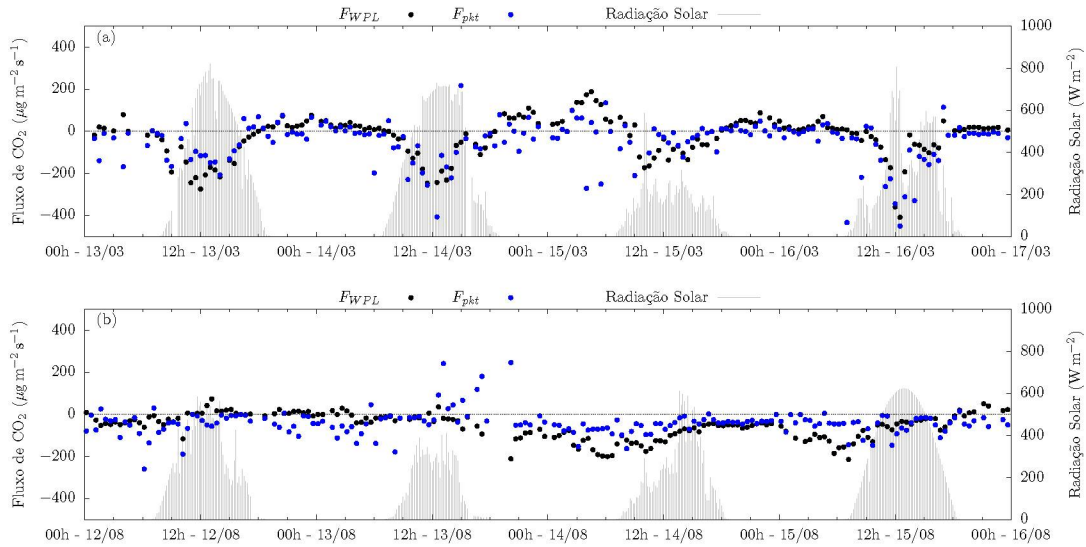


Figura 5.3: Série temporal da radiação solar e dos fluxos de CO₂ corrigidos pelo método PKT (círculos preenchidos na cor azul) e sem correção (círculos preenchidos na cor preta).

que o efeito do método PKT pouco varia com as condições ambientais de ambas as amostras.

O comportamento dos fluxos corrigidos com o método PKT neste trabalho é semelhante ao de Ikawa et al. (2013), que mediram os fluxos de CO₂ entre o ar e o mar com uma estação instalada em uma zona entremarés no norte da Califórnia. Ikawa et al. (2013) não detectaram a influência da umidade relativa do ar na razão de mistura de CO₂, e em seu trabalho o método PKT também produziu fluxos incoerentes.

Os fluxos obtidos com as concentrações de CO₂ corrigidas pelo modelo estatístico, dispostos na Figura 5.5, variam ao longo do dia com a radiação solar. No painel superior os fluxos são semelhantes aos fluxos obtidos sem correção, mas são sempre maiores do que esses fluxos, enquanto que no painel inferior a maior parte dos fluxos mudou de sentido. Nota-se que os fluxos corrigidos da amostra do mês de agosto variam com a radiação solar, apresentando emissão de CO₂ de dia e fluxos negativos ou aproximadamente nulos à noite. Já os fluxos não corrigidos da amostra do mês de agosto eram geralmente negativos, com fluxos de CO₂ negativos noturnos de maior intensidade. Os fluxos de CO₂ também foram plotados no gráfico de dispersão da figura 5.4. Nessa figura fica evidente o efeito do modelo estatístico em

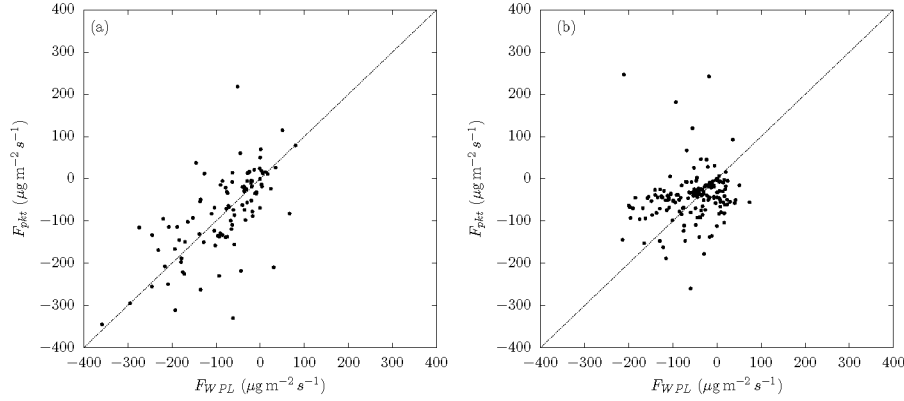


Figura 5.4: Gráfico de dispersão dos fluxos de CO₂ sem correção (F_{WPL}) contra os fluxos corrigidos com o método PKT (F_{pkt}). Em (a) estão os fluxos de março e em (b) de agosto.

corrigir os fluxos de CO₂, pois se nota que no mês de março a correção foi menor do que no mês de agosto.

A média dos fluxos sem correção (F_{WPL}) da amostra do período III e VI é de $-24,35 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ e $-57,57 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$, respectivamente; e a média dos fluxos corrigidos pelo modelo estatístico ($F_{c,G}$) é de $-11,73 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ na amostra do período III e de $32,73 \mu\text{g m}^{-2} \text{s}^{-1}$ na amostra do período VI.

Na Figura 5.7 plotou-se a diferença entre os fluxos de CO₂ com e sem correção contra a umidade relativa do ar; nas Figuras 5.7-a e 5.7-c a correção é pelo método PKT e nas Figuras 5.7-b e 5.7-d a correção é pelo modelo estatístico. Nas Figuras 5.7-a, 5.7-c e 5.7-d, não há um padrão de variação dos fluxos de CO₂ com a umidade relativa do ar. Já na Figura 5.7-b observa-se que a diferença entre os fluxos de CO₂ é menor para os maiores valores de umidade relativa do ar. Esse resultado indica que correção dos fluxos dessa amostra foi maior nos menores valores de umidade relativa do ar; portanto, o resultado encontrado para a amostra do período III é o oposto do encontrado por Prytherch et al. (2010a), que identificaram contaminação ambiental do analisador de CO₂ em condições de elevada umidade relativa do ar.

5.3 Conclusões

Os analisadores de CO₂ de resposta rápida e caminho aberto estão entre os mais utilizados para medição de fluxos com o Método das Covariâncias Turbulentas. Em medições sobre oceanos, entretanto, têm-se dado preferência a analisadores de caminho fechado devido à contaminação ótica dos sensores de caminho aberto

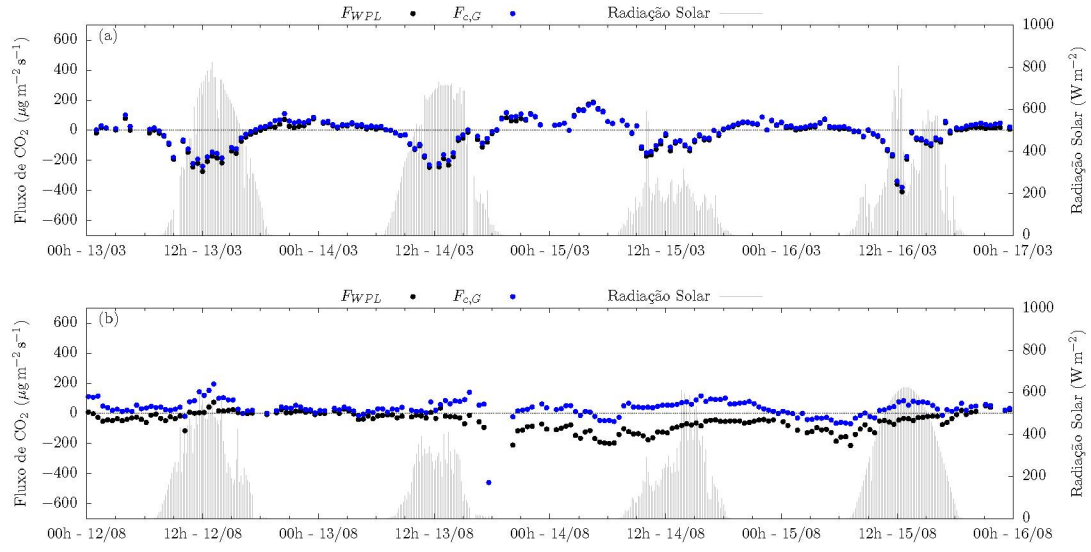


Figura 5.5: Série temporal da radiação solar e dos fluxos de CO₂ corrigidos pelo modelo estatístico (círculos preenchidos na cor azul) e sem correção (círculos preenchidos na cor preta).

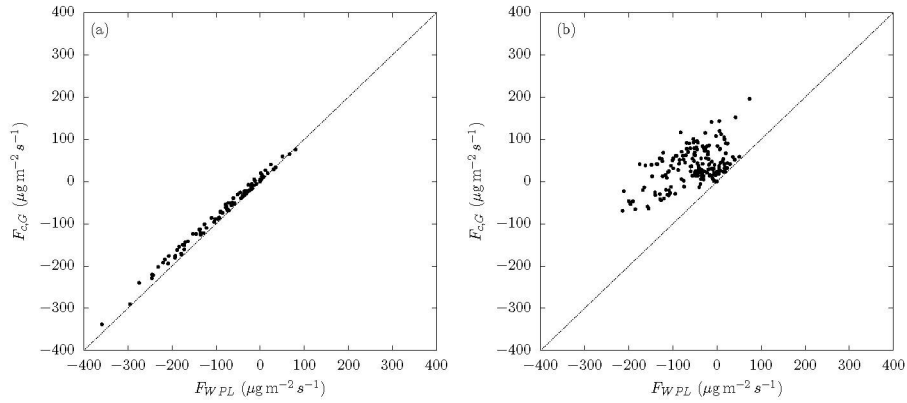


Figura 5.6: Gráfico de dispersão dos fluxos de CO₂ sem correção (F_{WPL}) contra os fluxos corrigidos com o modelo estatístico ($F_{c,G}$). Em (a) estão os fluxos de março e em (b) de agosto.

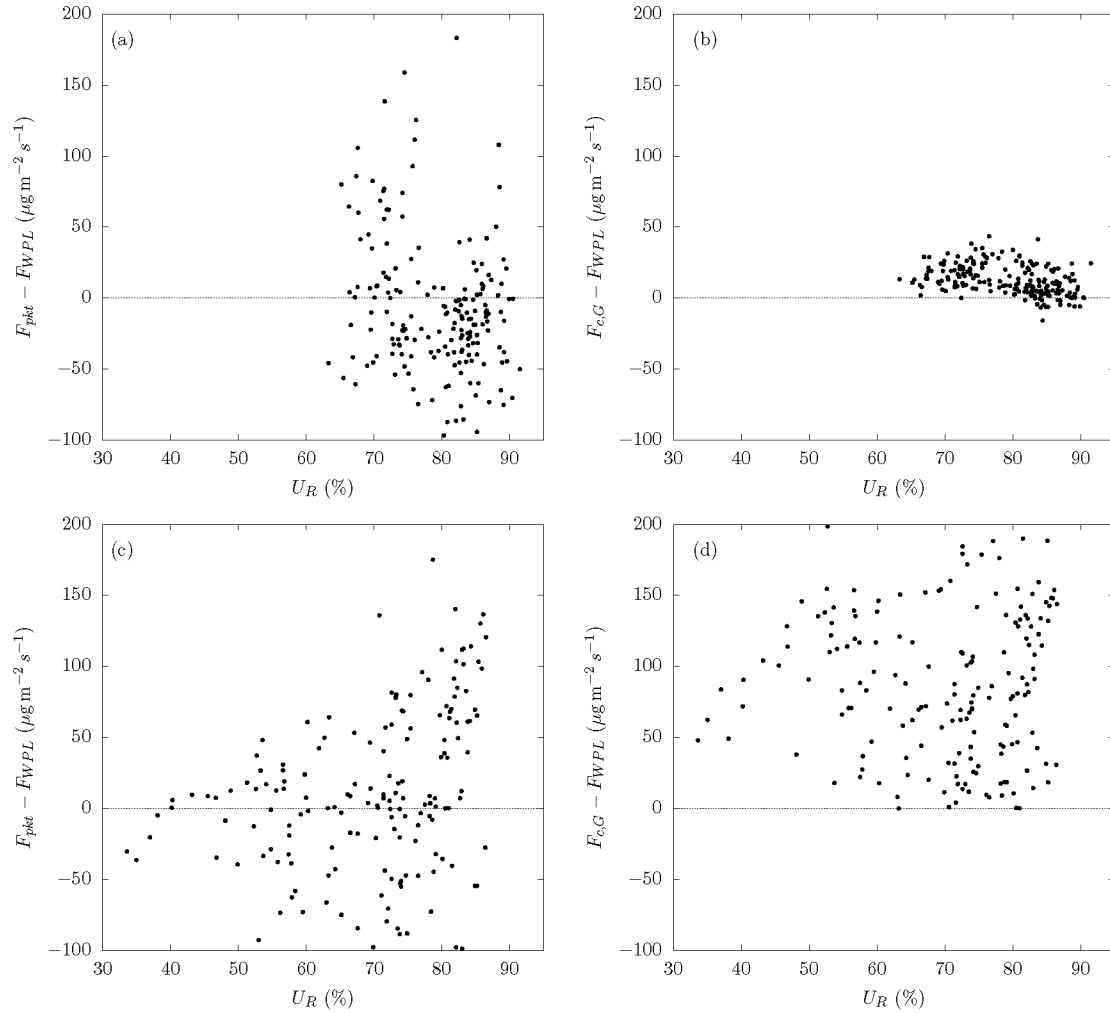


Figura 5.7: Umidade relativa do ar contra a diferença entre os fluxos de CO₂ corrigidos e não corrigidos pelo método PKT (a) e (c), e pelo modelo estatístico (b) e (d). Em (a) e (b) estão as medições do período III e em (c) e (d) estão as medições do período VI.

(Prytherch et al., 2010a; Edson et al., 2011; Blomquist et al., 2014). Uma vez que as condições ambientais das medições sobre oceanos podem ser semelhantes às encontradas no reservatório de Itaipu, avaliou-se a contaminação ótica do sensor de caminho aberto LI-7500, e o efeito de correções dessa contaminação na concentração e nos fluxos de CO₂ medidos em Itaipu.

Tanto Kohsiek (2000) quanto Prytherch et al. (2010a) notaram que a razão de mistura de CO₂ decrescia com o aumento da umidade relativa do ar, e atribuíram a esse comportamento à contaminação ótica dos sensores de caminho aberto. Neste trabalho, não se constatou um padrão nas correlações dessas variáveis, sendo que as correlações obtidas eram na maior parte do tempo positivas. Mesmo assim, as razões de mistura de CO₂ instantâneas foram corrigidas com o modelo estatístico apresentado no capítulo 4 e o método PKT desenvolvido para a correção dos fluxos em ambiente de água salgada (Prytherch et al., 2010a).

O método PKT produziu fluxos de CO₂ incoerentes, enquanto que os fluxos de CO₂ obtidos com as razões de mistura de CO₂ corrigidas pelo modelo estatístico variaram ao longo do dia. Em um dos períodos de alta incidência de radiação solar, o modelo estatístico produziu o padrão esperado pela fotossíntese, com fluxos noturnos maiores do que fluxos diurnos. Já na amostra do período VI, o modelo estatístico alterou o sinal dos fluxos, gerando um padrão de emissão de gás CO₂, com fluxos maiores de dia.

Com as análises reportadas neste capítulo constatou-se que o método PKT não é aplicável às medições sobre a superfície de água doce do reservatório de Itaipu. Embora não se tenha constatado as correlações negativas indicativas de contaminação ótica, as alterações nos fluxos geradas pelo modelo estatístico evidenciaram que o sensor LI-7500 sofre interferências de variáveis ambientais. Portanto, é recomendada a utilização do modelo estatístico para o cálculo dos fluxos de CO₂.

Capítulo 6

Fluxos de CO₂ no reservatório da Usina Hidrelétrica de Itaipu

Nas últimas décadas, os corpos de água continentais têm sido considerados como possíveis fontes importantes de gases de efeito estufa para a atmosfera. Em particular, os reservatórios de usinas hidrelétricas estão sendo intensamente estudados desde Rudd et al. (1993), que pela primeira vez apresentaram evidências de que os reservatórios poderiam ser fontes de CO₂ e CH₄ à atmosfera. Para fins de definição, neste trabalho empregou-se a expressão “lagos” como sinônimo de “lagos naturais” e “reservatórios” para reservatórios artificiais construídos para diversos fins.

Atualmente, o balanço global de carbono dos lagos e reservatórios permanece sujeito a uma considerável incerteza, e seu papel como fontes ou sumidouros no ciclo biogeoquímico do carbono permanece, em grande parte, desconhecido (Huotari et al., 2011; Mendonca et al., 2012). Em vários estudos, os reservatórios e lagos foram relatados como grandes acumuladores de carbono em seus sedimentos (Tranvik et al., 2009; Mendonca et al., 2012; Ometto et al., 2013; Bernardo et al., 2017). Como fontes de CO₂ e CH₄ atmosférico, entretanto, há comparativamente menos incertezas: a maior parte dos estudos geralmente reportam emissão líquida de CO₂ e CH₄ para a atmosfera através da superfície dos ecossistemas de água doce (Rosa et al., 2003; Soumis et al., 2004; Kemenes et al., 2011; Huotari et al., 2011) e, no caso de reservatórios de hidrelétricas, como o resultado da “degaseificação” (o processo de ebulição do CH₄ e CO₂ à medida que a pressão da água cai subitamente nas turbinas) (Galy-Lacaux et al., 1997; Soumis et al., 2004).

Claramente, o tema do balanço de carbono dos lagos e reservatórios é complexo e são necessários esforços consideráveis antes que se possa chegar a uma visão

definitiva de sua contribuição global para a emissão e o sequestro de carbono nas suas diversas formas. Neste trabalho, o foco está exclusivamente na questão de quantificar as trocas de CO₂ entre a superfície da água de um grande reservatório sub-tropical por meio do Método das Covariâncias Turbulentas (MCT).

O MCT é amplamente aceito para a medição de gases de efeito estufa (GEE) na escala dos ecossistemas. Esse método tem sido aplicado em todos os tipos de ecossistemas terrestres (Suni et al., 2003; Xu e Baldocchi, 2004; Lewicki et al., 2007; Hatala et al., 2012). Para corpos d'água, entretanto, sua aplicação é mais difícil devido, entre outros fatores, ao requerimento de uma plataforma de medição estável, suprimento de energia e dificuldades logísticas. Isso, em grande parte, explica a preferência pelo método das câmaras, que é de baixo custo e relativamente simples de aplicar (Kutzbach et al., 2007), como a principal técnica utilizada pelos pesquisadores para estudos de medição de fluxos em lagos e reservatórios (Rosa et al., 2003; Zhu et al., 2012; Ometto et al., 2013). Entretanto, o método das câmaras tem sido criticado por modificar o escoamento na interface ar-água (Richey et al., 2002; Schubert et al., 2012) e também porque suas medições pontuais no espaço e no tempo são geralmente extrapoladas para todo o corpo hídrico, e são algumas vezes utilizadas para obter estimativas dos fluxos dos gases em um longo período (Vesala et al., 2006; Podgrajsek et al., 2014).

No Brasil, tem havido um esforço considerável para estimar as emissões de GEE provenientes dos reservatórios de usinas hidrelétricas (Rosa et al., 2004; dos Santos et al., 2006; Kemenes et al., 2011; Ometto et al., 2013; Marcelino et al., 2015; Vale et al., 2017), principalmente devido à sua importância na matriz de geração de energia do país: 60,3% da energia elétrica brasileira é produzida por usinas hidrelétricas (EPE, 2018). A magnitude das emissões líquidas de gases de efeito estufa para a atmosfera relatadas nesses estudos varia significativamente: por exemplo, Kemenes et al. (2011) estimaram a emissão de 2,9 ton C/MWh no reservatório da Usina Hidrelétrica de Balbina; em comparação com uma planta termelétrica equivalente, o reservatório de Balbina emitiria cerca de nove vezes mais Gases de Efeito Estufa por MWh. Por outro lado, Ometto et al. (2013) reportaram muito menos emissões de 8 reservatórios de hidrelétricas brasileiras: suas emissões variaram de 0,01 a um máximo de 0,55 ton C/MWh, com somente dois reservatórios com emissões comparáveis às emissões de termelétricas. Em todos esses estudos foi utilizado o método das Câmaras. As limitações deste método já foram mencionadas acima, e estão presentes nesses estudos também: sua cobertura temporal é limitada; a sazonalidade é inferida

a partir de medições esparsas no tempo; e as campanhas de medição são limitadas pelas condições climáticas (não se pode realizar as medições em condições de vento forte, por exemplo (Mannich et al., 2017)).

Ao contrário do método das Câmaras, o MCT permite medições diretas dos fluxos turbulentos. A técnica é não intrusiva e as medições são representativas de uma área superficial a barlavento da torre de medição, denominada *footprint* (Schuepp et al., 1990).

Neste trabalho, foram quantificados os fluxos de CO₂, energia e quantidade de movimento através da superfície da água do reservatório da Usina Hidrelétrica de Itaipu. Além disso, demonstra-se uma metodologia de seleção de fluxos provenientes da superfície do reservatório através da aplicação de um modelo de *footprint*, em um reservatório cujo nível da superfície d'água varia.

Este capítulo foi organizado como se segue: na seção 6.1 descreve-se a metodologia utilizada para processar os fluxos. Na seção 6.2 estão os principais resultados, descrevendo todos os fluxos dos escalares medidos (H , LE , fluxo CO₂), mas com ênfase no fluxo de CO₂. Por fim, os resultados foram resumidos e concluídos na seção 6.3.

6.1 Processamento dos dados e análises

Neste capítulo, os fluxos foram calculados com amostras de 30 minutos de dados instantâneos. Para avaliar se essas amostras atendem ao critério de estacionariedade do MCT, comparou-se os fluxos cinemáticos de CO₂ das amostras de 30 minutos de dados instantâneos ($F_{30} = \overline{w'\rho'_c}$) com os fluxos cinemáticos de CO₂ obtidos de suas subamostras com 10 minutos de dados instantâneos (F_{10}) num procedimento semelhante ao estabelecido por Vickers e Mahrt (1997). Assim, utilizou-se apenas as amostras de 30 minutos de dados cujas subamostras variavam no intervalo $|F_{30} - F_{10}| < (5\%)F_{30}$.

As flutuações da razão de mistura de CO₂ foram obtidas com os blocos de 10 minutos de dados das amostras que atendiam ao critério de estacionariedade, através da correção de campo descrita no capítulo 4. Essas flutuações foram agrupadas em blocos de 30 minutos para obter os fluxos de CO₂ com a equação

$$F_{c,G} = \bar{\rho}_s \overline{w' r'_c}, \quad (6.1)$$

com r'_c obtido da correção de campo descrita no capítulo 4, enquanto que os fluxos de vapor de água (E) foram corrigidos somente por WPL (Webb et al., 1980). Os fluxos de vapor de água e os fluxos de calor sensível foram obtidos pelas expressões:

$$\begin{aligned} E &= \overline{w} \overline{\rho_v} + \overline{w' \rho'_v}, \\ &= (1 + \mu_v \overline{r_v}) \left[\overline{w' \rho'_v} + \overline{\rho_v} \frac{\overline{w' \theta'}}{\overline{\theta}} \right]; \end{aligned} \quad (6.2)$$

$$H = \overline{\rho} c_p \overline{w' \theta'}, \quad (6.3)$$

respectivamente. Na equação (6.3) c_p é o calor específico do ar e $\overline{\rho}$ é a densidade média do ar. Para encontrar o fluxo de calor latente (LE) multiplicou-se E pelo calor latente de vaporização da água, que foi aproximado por $L = 2462.10^3$ J/kg.

Uma rotação 3-D (Finnigan et al., 2003) foi aplicada em cada bloco de 30 min. de dados para alinhar x com a direção média do vento, conforme mencionado na seção 2.4. As flutuações turbulentas foram obtidas após a remoção da tendência linear de cada amostra (Moncrief et al., 2004).

Alguns sensores podem atrasar suas medições, ocorrendo o registro de medições de instantes diferentes por diferentes sensores. Para corrigir a diferença no tempo de medição desses sensores, utilizou-se o termopar de fio fino colocado no meio do LI7500 para obter a correlação cruzada entre a temperatura obtida pelo termopar e a concentração de CO₂. Assim, o tempo das medições foi corrigido pelo tempo do pico da função de correlação cruzada em cada amostra.

Para alguns períodos, o nível de água do reservatório era baixo o suficiente para fazer surgir uma área significativa de terra ao redor da estação. Portanto, considerou-se importante obter uma estimativa da contribuição esperada desta superfície de terra para os fluxos medidos pela estação e também avaliar se a área fonte dos fluxos (*footprint*) alcançava as margens do reservatório. Para avaliar o *footprint* da estação foi utilizado um modelo analítico 1-D (ao longo da direção do vento) de Hsieh et al. (2000),

$$f(x, z_m) = \frac{1}{\kappa^2 x^2} D z_u^P |L|^{1-P} \exp \left(\frac{-1}{\kappa^2 x} D z_u^P |L|^{1-P} \right) \quad (6.4)$$

(distribuído lateralmente por meio de uma função gaussiana (Gryning et al., 1987)), em que $\kappa = 0.4$ é a constante de Von Kármán, D e P são constantes definidas de acordo com a estabilidade da atmosfera (veja a tabela 6.1), e z_u é dado por

$$z_u = z_m \left[\ln \left(\frac{z_m}{z_0} \right) - 1 + \frac{z_0}{z_m} \right], \quad (6.5)$$

Tabela 6.1: Valores de D e P na Eq. (6.4)

Estabilidade	D	P
Instável	0,28	0,59
Neutro	0,97	1,00
Estável	2,44	1,33

em que z_m é a altura das medições sobre a água (que varia com o tempo), e z_0 é o comprimento de rugosidade da superfície.

Quando o nível de água do reservatório está acima de 219 m em relação ao nível do mar, a ilha está toda submersa, e o *footprint* é todo sobre a água. Uma rugosidade de $z_0 = 0,0001$ m foi usada nessas situações (Panofsky e Dutton, 1984). Já quando o nível de água estava abaixo de 219 m, contabilizou-se a rugosidade da superfície heterogênea, terra e água. Essa rugosidade foi determinada iterativamente utilizando o método proposto por Hutjes et al. (2010),

$$z_{0ef} = e^{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln(z_{0i})}, \quad (6.6)$$

com $z_0 = 0,0001$ m para água e $z_0 = 0,05$ m para a terra sobre a ilha (Panofsky e Dutton, 1984). O índice i indica água ou terra, sobre a área de *footprint* discretizada ao longo da direção do vento. Assim, cada fluxo tinha uma área de *footprint*, e consequentemente uma rugosidade diferente que variava entre 0,0001 m e 0,05 m.

6.2 Resultados

6.2.1 Análise de *Footprint*

Na Figura 3.1, vê-se que a distância mais próxima da ilha à margem do lago é de aproximadamente 500 m para o leste. Quanto às distâncias da estação aos extremos da ilha, elas eram de 95, 140, 70 e 93 m para o Norte, Sul, Leste e Oeste, respectivamente, no nível d'água de 216 m do reservatório. Já no nível de água de 219 m a ilha estava toda inundada.

Uma composição de 3 elipses que cresce linearmente com o nível de água foi adotada para representar o contorno da ilha, e está representada pela linha tracejada no centro dos gráficos da Figura 6.1. Nesta figura também estão os contornos dos *footprints* obtidos dos dados medidos (que passaram pelo controle de qualidade) nos níveis do reservatório de: (a) acima de 219 m; (b) 218–219 m; (c) 217–218 m e

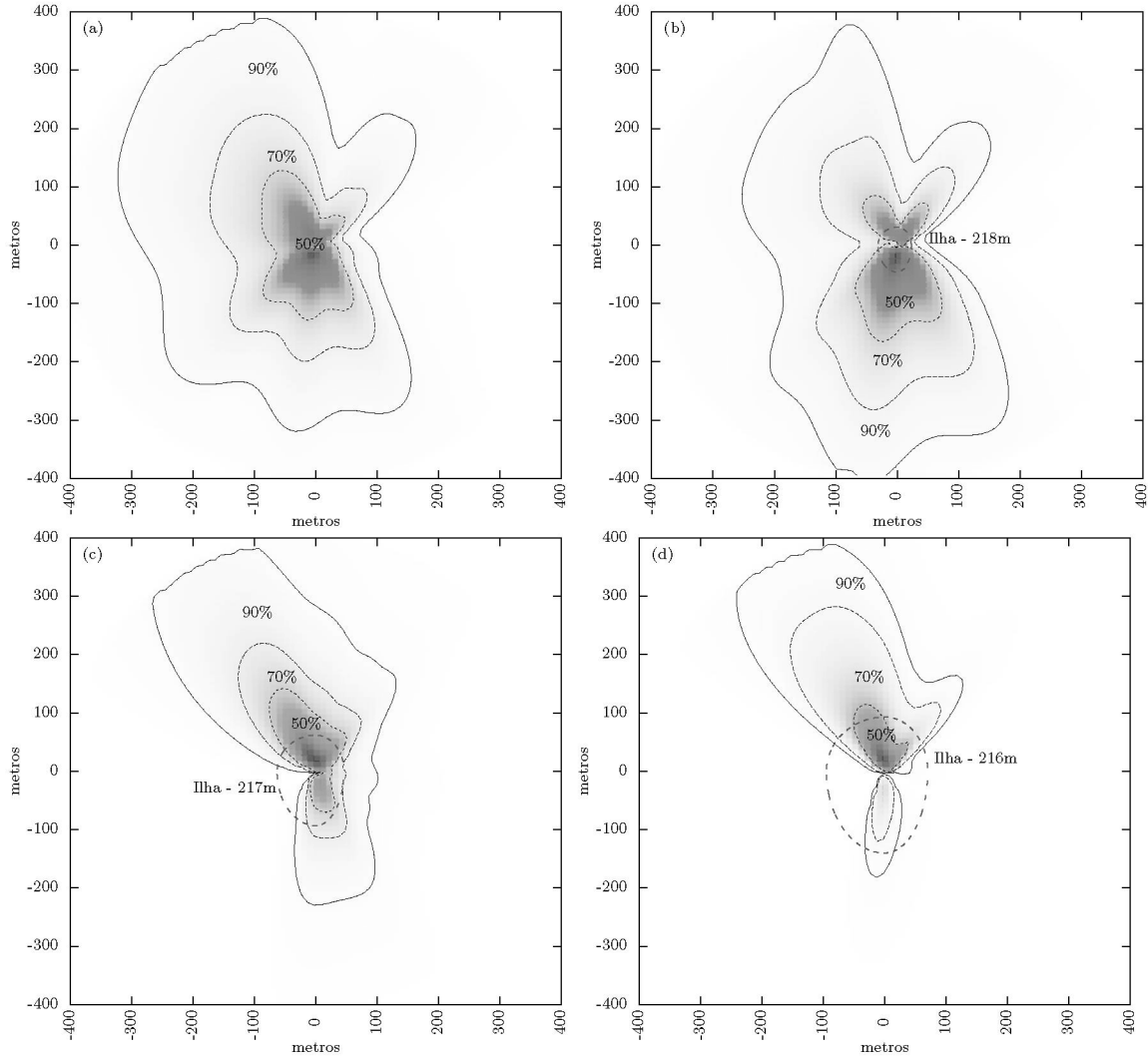


Figura 6.1: *footprint* médio dos fluxos medidos nos níveis de água: > 219 m (a), 218–219 m (b), 217–218 m (c) and 216–217 m (d).

(d) 216–217 m. Na figura 6.1, as linhas mostram 90 %, 70 % e 50 % dos contornos do *footprint*, enquanto que as linhas tracejadas no centro dos gráficos indicam o contorno da ilha no nível mais baixo do reservatório no intervalo de medição representado por cada um dos gráficos.

A maioria das medições foi feita no nível de água acima de 219 m, totalizando 58,61% dos blocos. 25,02% dos blocos foram medidos no nível de água entre 218–219 m, 13,43% no nível de 217–218 m; e somente 2,94% nos níveis abaixo de 217 m.

O *footprint* mostrado na Figura 6.1 indica claramente que os sensores utilizados no MCT não medem os fluxos do continente (o *footprint* não alcança as margens do lago, pois a distância mínima entre a estação e as margens é de 500 metros como

Tabela 6.2: Percentual de amostras de 30 minutos de dados que restaram após a Análise de *Footprint* (A.F.).

Período	% amostras após A.F.	Período	% amostras após A.F.
I	0,0	VI	100,0
II	63,3	VII	100,0
III	38,6	VIII	100,0
IV	100,0	IX	47,1
V	100,0	X	0,0

se pode ver na Figura 3.1), mas há uma considerável contribuição dos fluxos de terra da própria ilha da estação para os intervalos 216–217 e 217–218 m do nível do reservatório (Figuras 6.1-c e 6.1-d). Portanto, serão considerados apenas as medições que foram realizadas quando o nível de água do reservatório estava acima de 218 m. Isto elimina 16,37% dos fluxos que passaram por todos os procedimentos de controle de qualidade descritos anteriormente. Os percentuais de amostras de 30 minutos de dados de medições que restaram após a análise de *footprint* em cada período estão listados na Tabela 6.2. Nota-se que todas as medições dos períodos I e X foram realizadas com o nível do reservatório abaixo de 218 m; portanto, não serão utilizadas para o cálculo dos fluxos.

6.2.2 Variáveis meteorológicas e temperatura da superfície da água

A figura 6.2 exibe as médias diárias da temperatura da superfície da água, temperatura do ar, pressão atmosférica, umidade específica, concentração de CO₂ medida pelo GMP343 e também a chuva acumulada diária registrada pela estação Itacora. As interrupções das linhas plotadas ou da sequência de pontos indicam os períodos em que o sensor em questão não estava operando.

A temperatura média diária do ar variou entre 10 e 30 °C, enquanto que a temperatura da superfície da água variou menos, como é de se esperar. A maior e a menor temperatura média diária da superfície da água era de 30 e 20 °C, respectivamente. Nota-se grandes flutuações da temperatura do ar em fase oposta às flutuações da pressão atmosférica nos meses de agosto e setembro, que estão associadas à passagem de sistemas climáticos.

Observa-se na Figura 6.2 que a concentração de CO₂ na atmosfera é maior nos meses mais frios do que nos meses mais quentes, sugerindo o efeito de uma menor

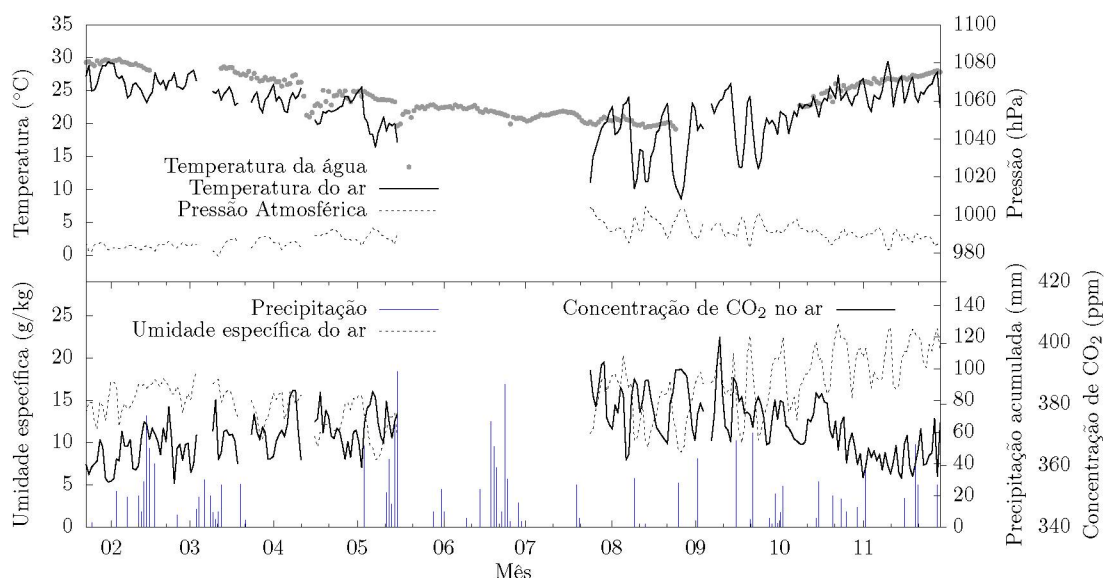


Figura 6.2: Médias diárias da temperatura da água, ar, pressão atmosférica e umidade relativa, e chuva acumulada diária.

atividade biológica relacionada à fotossíntese. O efeito da variação da densidade do ar nas concentrações de CO₂ também é bastante claro nessa figura, pois se nota essa concentração variando com a temperatura do ar, principalmente nas variações abruptas medidas nos meses de agosto e setembro.

A rosa dos ventos para os períodos diurnos e noturnos, de todas as medições disponíveis após o controle de qualidade e análise de *footprint* estão na Figura 6.3. Nota-se que há muito pouca frequência da direção do vento na direção leste, que é a direção mais próxima da margem do reservatório (veja a Figura 3.1). Portanto, as medições são altamente representativas da superfície da água. As direções mais frequentes refletem o efeito topográfico da orientação do braço do lago.

6.2.3 Fluxos de calor sensível e latente

Os fluxos de calor sensível e latente, H e LE , medidos pela estação não são o principal foco deste trabalho, mas eles são importantes para este trabalho devido, principalmente, ao efeito da estabilidade atmosférica via variável de estabilidade de Obukhov ζ , e pelas correções de densidade do fluxo de CO₂. As médias horárias dos dois fluxos ao longo de cada mês estão mostradas nas Figuras 6.4 e 6.5, respectivamente.

É importante ressaltar que o número total de medições em cada período é diferente entre os períodos, o que afeta a acurácia das médias mostradas. Mesmo assim,

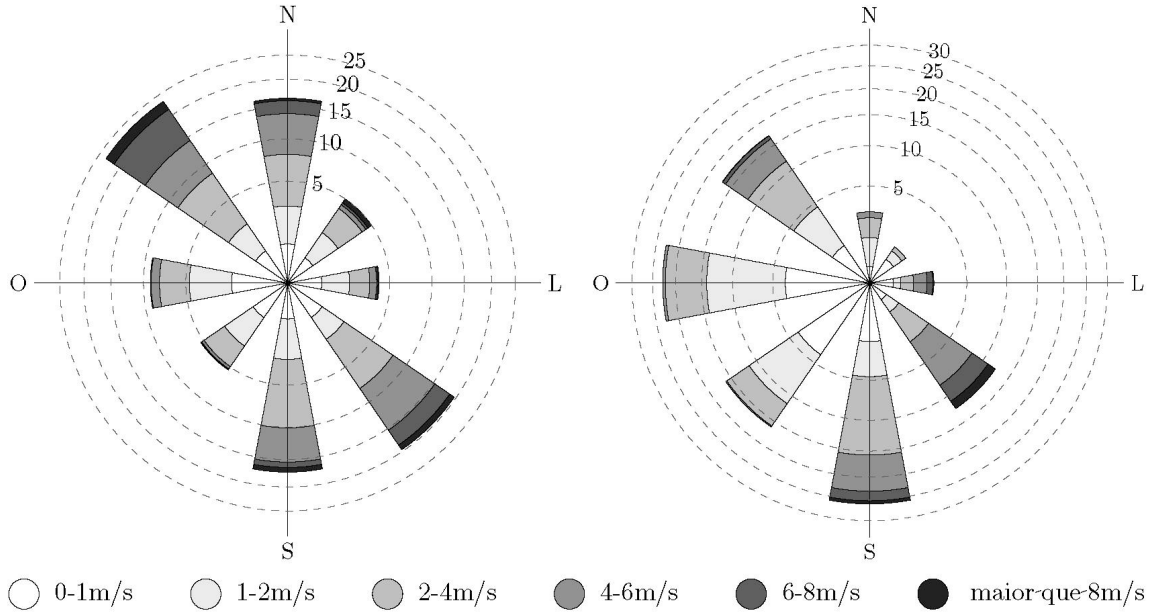


Figura 6.3: Rosa dos ventos para os horários diurnos, à esquerda, e noturnos, à direita.

as figuras 6.4 e 6.5 fornecem uma maneira conveniente de resumir as características desses fluxos.

A mais notável característica de H são seus baixos valores em comparação a fluxos medidos sobre superfícies de terra, e que H medidos pela estação Missal são em geral maiores durante o dia. Em média, LE é positivo ao longo do período de 24 horas, com os maiores valores ocorrendo durante o dia, principalmente nos períodos II e IX, que são os períodos mais quentes mostrados nessa figura.

A Figura 6.6 mostra o histograma da variável de estabilidade de Obukhov ζ . 58,5% das medições foram realizadas sob condições instáveis. A maioria das medições estavam na faixa $-1 \leq \zeta \leq +1$, bastante típica das condições de estabilidade encontradas na camada superficial da atmosfera.

6.2.4 Fluxos de CO₂

Os fluxos de CO₂ como função da direção do vento estão mostrados na Figura 6.7, onde também estão separados em diurnos e noturnos. As direções do vento com maior superfície de lago, já mostradas na figura 6.1 são confirmadas nesta figura, com muito poucas medições provenientes da direção leste, que é a direção mais próxima da margem do reservatório. Também se nota o padrão específico dos valores negativos (fixação) e positivos (emissão) dos fluxos: por exemplo, há muitas situações

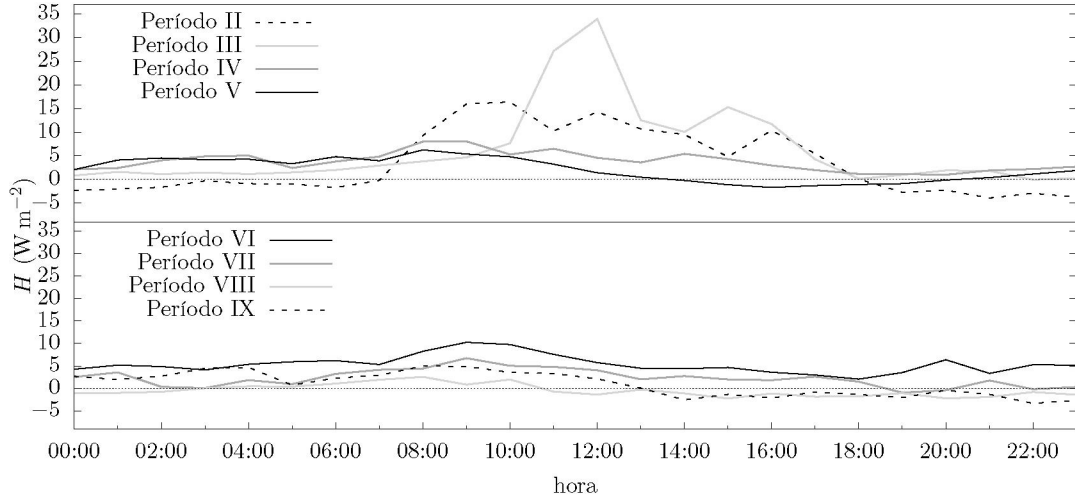


Figura 6.4: Médias horárias dos fluxos de calor sensível dos períodos de medição.

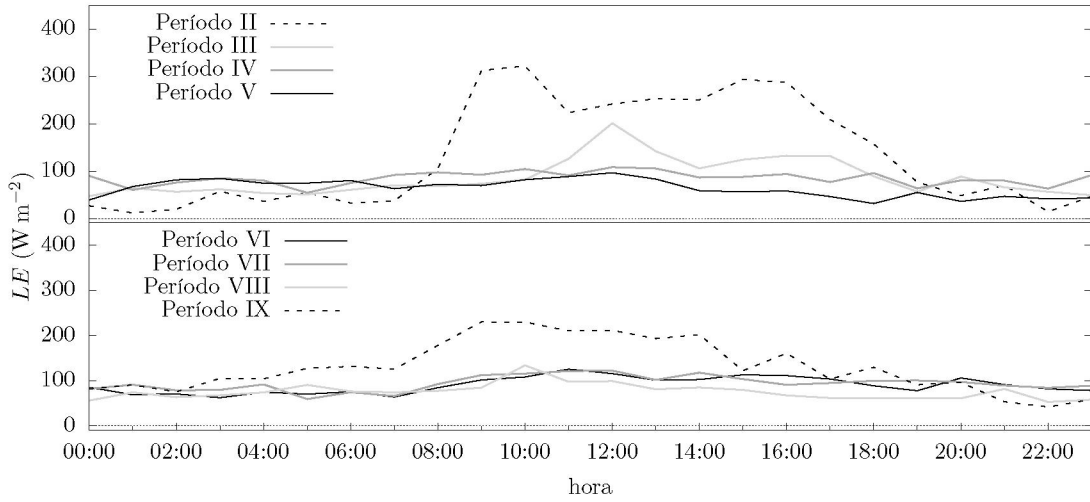


Figura 6.5: Médias horárias dos fluxos de calor latente dos períodos de medição.

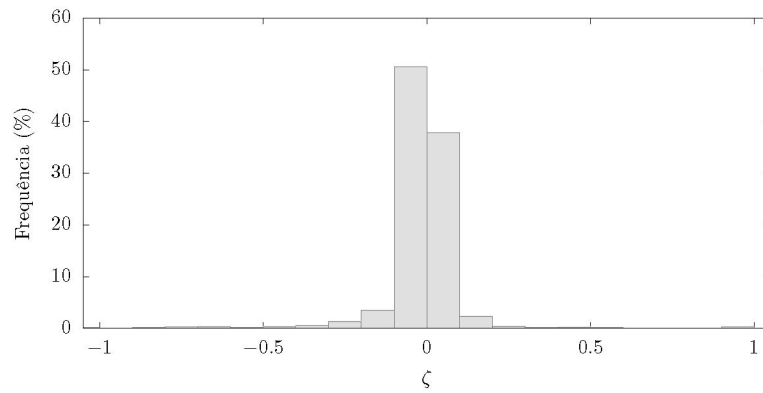


Figura 6.6: Histograma de $\zeta = z/L$.

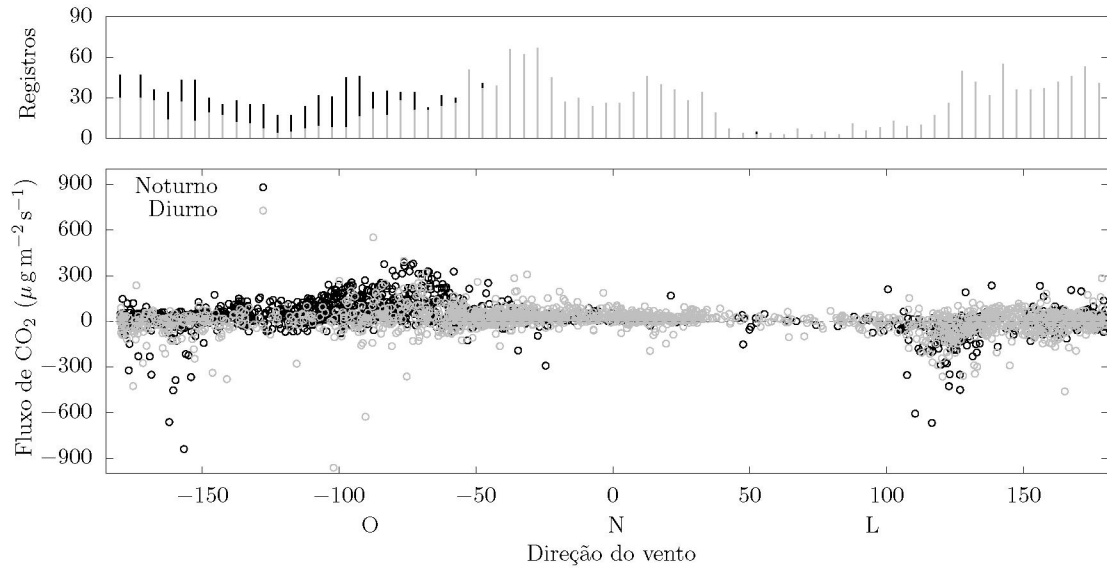


Figura 6.7: Direção do vento contra quantidade de blocos de 30 minutos no painel superior, e direção do vento contra valores individuais de fluxos de CO₂ no painel inferior.

de fluxos negativos durante a noite. Isto é geralmente muito diferente de superfície de terra, onde os fluxos são positivos à noite devido à respiração biológica. Esta é uma forte evidência, também, de que os fluxos apresentados neste trabalho não estão sendo afetados pela advecção local das margens do reservatório, onde há vegetação e campos agrícolas. Uma discussão sobre o padrão observado nos fluxos de CO₂ é feita a seguir.

Os ciclos diários do fluxo de CO₂ podem ser observados, para os diferentes períodos, na Figura 6.8. Para comparar a emissão/absorção de CO₂ com a radiação solar, a radiação média horária foi mostrada na mesma figura. Nos períodos II, III, IV, VII, VIII e IX os fluxos diurnos são negativos ou de menor intensidade de dia, provavelmente devido à fotossíntese. Já nos períodos V e VI mediu-se fluxos negativos durante a noite: claramente, esses fluxos não são por causa da fotossíntese; atribuiu-se a eles a menor concentração de CO₂ na água em relação ao ar.

A emissão de CO₂ de águas continentais é uma consequência da saturação da concentração de CO₂ na superfície da água, gerada pela respiração biológica do carbono orgânico. Geralmente, a principal origem do carbono orgânico em reservatórios é alóctone (Bernardo et al., 2017), mas isso depende da idade do reservatório. Conforme mostrado por Barros et al. (2011), reservatórios recém implantados emi-

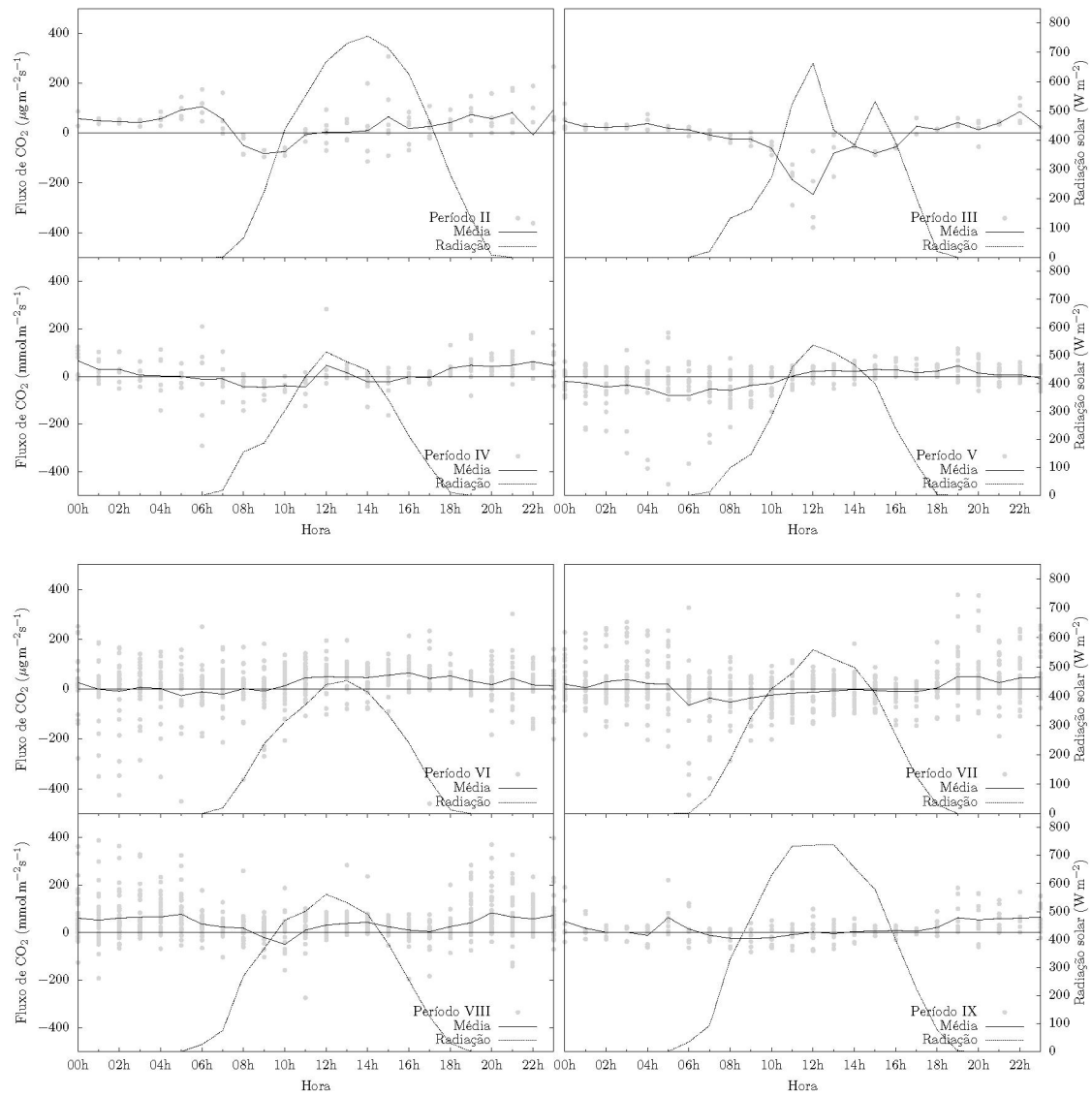


Figura 6.8: Fluxos de CO_2 e radiação solar média contra o horário do dia.

tem mais gases de efeito estufa devido à biodecomposição da matéria orgânica da área de inundação. Com o tempo, a concentração dessa matéria orgânica decai, consequentemente a emissão de gases de efeito estufa também. Segundo Teodoru et al. (2011), apenas nos primeiros 15 anos do reservatório a principal fonte de carbono é a biomassa alagada. Portanto, uma vez que o reservatório de Itaipu existe desde 1984, os gases de efeito estufa são principalmente gerados pela biodecomposição do carbono de origem alóctone e autóctone.

A média dos fluxos por período e turno pode ser vista na Figura 6.9. Observa-se nessa figura que, com exceção dos períodos medidos no inverno (períodos V e VI), os fluxos noturnos eram todos maiores do que os fluxos diurnos. Os fluxos noturnos dos períodos V e VI indicaram fixação de gás carbônico no reservatório e emissão de CO₂ aproximadamente nula, respectivamente. Os fluxos medidos de dia nos períodos IV, V e IX também apresentaram médias aproximadamente nulas. A média de todos os fluxos medidos de dia, à noite e durante as 24h pela estação Missal é de $-0,07 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$, $+25,62 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ e de $+12,78 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$, respectivamente. Liu et al. (2016) também constataram fluxos noturnos maiores do que os fluxos diurnos em um reservatório de água doce. Eles mostraram que os fluxos de CO₂ medidos durante um ano com o MCT no Reservatório Ross Barnett, localizado no Estado de Mississippi - USA, eram aproximadamente 70% maiores do que os fluxos medidos durante o dia.

Durante o ano de 2012 a equipe da COPPE do projeto Balcar mediu fluxo difusivo de CO₂ da superfície líquida do reservatório de Itaipu com o método das Câmaras em 45 pontos distribuídos por todo o reservatório. Esses mesmos pontos foram amostrados quatro vezes, em campanhas de medição que ocorreram no mês de janeiro, maio, agosto e outubro de 2012. Os fluxos de CO₂ definidos como representativos do reservatório por esses pesquisadores variaram, aproximadamente, entre $+3,47 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ e $+16,20 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ (Balcar, 2014). Nesta Tese, 90% dos fluxos de CO₂ medidos estão no intervalo de $-102,68$ a $+151,72 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$, que engloba os fluxos medidos pela equipe da COPPE e que são comparáveis àqueles medidos em lagos naturais. Por exemplo, Anderson et al. (1999) mediram fluxos num intervalo de $-7,24$ a $+78,19 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ em um lago natural em Minnesota, USA; os fluxos medidos por Vesala et al. (2006) e Huotari et al. (2011) em lagos naturais da Finlândia estavam no intervalo de $[+5,79, +11,58] \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ e no intervalo $[-38,61, +144,8] \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$, respectivamente; os fluxos medidos por Jonsson et al. (2008) em um lago natural no norte da Suécia variaram de $-0,77$ a $+1,54 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$; e os fluxos medi-

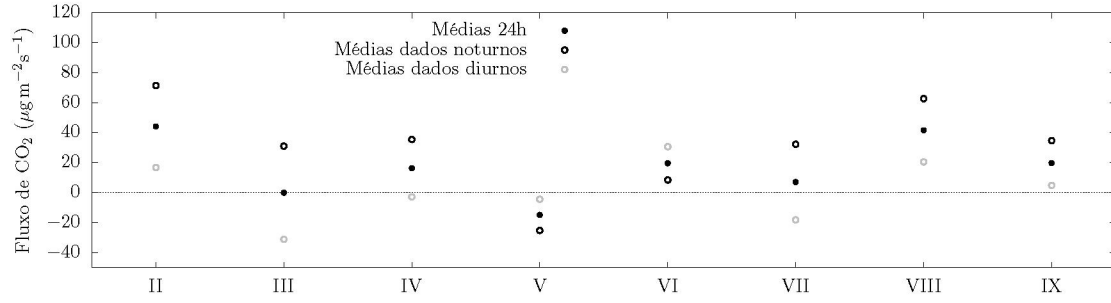


Figura 6.9: Médias mensais dos fluxos de CO₂ noturnos, diurnos e das 24h.

dos por Eugster et al. (2003) em um lago natural no Alaska variaram entre $-12,16$ e $+36,2 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Com relação a fluxos obtidos em reservatórios de água doce, Liu et al. (2016) mediram o intervalo de $[-57,92, +115,84] \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ no reservatório de abastecimento de água Ross Barnett; Potes et al. (2017) obtiveram fluxos predominantemente negativos durante 4 meses de medição no reservatório Alqueva localizado entre Portugal e Espanha. Esse reservatório é utilizado para o abastecimento público de água, irrigação e geração de eletricidade. Os fluxos médios diários dos 4 meses de medição variaram de $-76,0$ a $0,0 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$, mas Potes et al. (2017) desconfiam da validade dos fluxos que mediram porque outros autores identificaram desvios sistemáticos em fluxos de CO₂ obtidos pelo mesmo modelo de analisador de CO₂ utilizado por eles, um IRGASON da Campbell Scientific.

6.2.5 Características de fluxos de períodos selecionados

Nesta seção estão três amostras de quatro dias de dados de fluxos e variáveis ambientais, para uma discussão detalhada dos padrões observados na Figura 6.8. A primeira amostra é do dia 13 ao dia 17 de março, pertence ao Período III, e representa o padrão encontrado de fixação de CO₂ diurna e emissão noturna. A segunda amostra, 27 a 31 de julho de 2013, pertence ao Período V, e representa o padrão de fixação de CO₂ noturna e emissão diurna. Já a terceira amostra, dia 12 ao dia 16 de agosto, pertence ao Período VI, e é representativa dos períodos com ventos intensos gerando fluxos de maior magnitude. Nas Figuras 6.10, 6.11 e 6.13 estão a primeira, segunda e terceira amostra, respectivamente. Essas figuras foram plotadas para evidenciar a interação entre as variáveis ambientais: temperatura da superfície da água e temperatura do ar, pressão atmosférica, radiação solar, concentração de

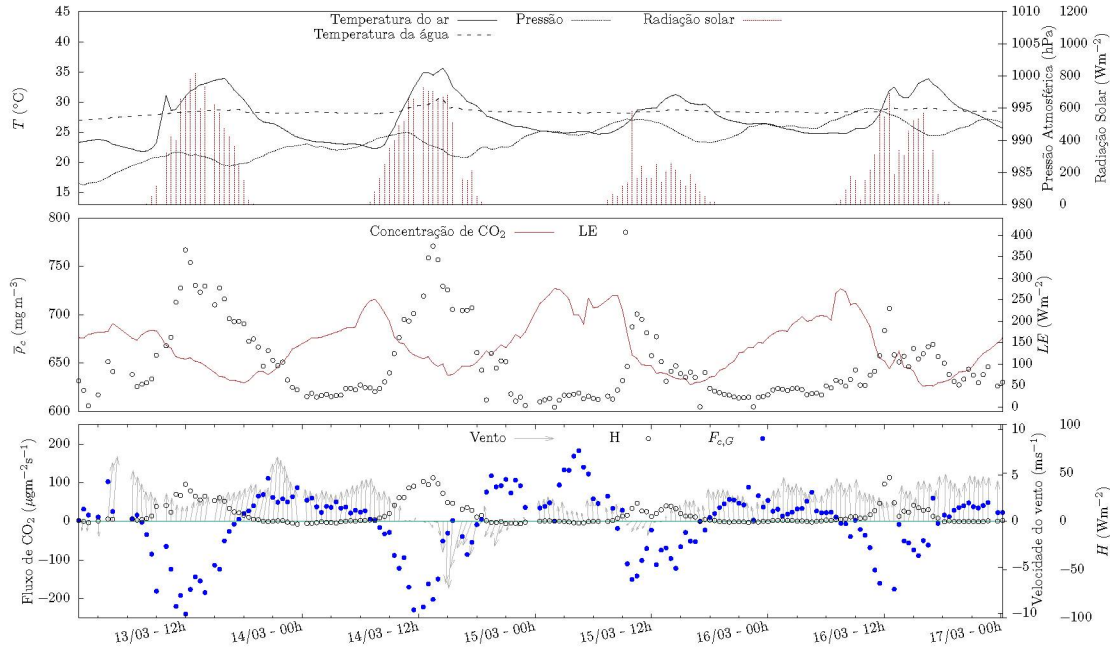


Figura 6.10: Fluxos e variáveis meteorológicas medidas durante os dias 13 e 17 de março de 2013.

CO₂ do GMP343, fluxo de calor sensível (H) e latente (LE), velocidade e direção do vento, e fluxo de CO₂.

Observa-se na Figura 6.10, que os fluxos de calor sensível e latente são maiores durante o dia, e sempre positivos. Os fluxos de CO₂ observados nessa figura seguem o padrão da radiação solar com sinal invertido (vide Figura A.9-b), indicando que durante este período a fotossíntese pode ser o principal fator que influencia o fluxo de CO₂ no reservatório. Além disso, a intensidade da radiação solar dessa amostra é maior em relação às outras duas amostras selecionadas para esta seção: na Figura 6.10 se observa a radiação solar atingindo 800 W m^{-2} , enquanto que nas figuras 6.11 e 6.13, a radiação solar máxima é de 600 W m^{-2} . Observe na Figura 6.10 a forte variação da concentração de CO₂ na atmosfera, que é provavelmente gerada não só pelos fluxos de CO₂ da superfície da água, mas também pelos fluxos da superfície do entorno do lago. A hipótese mais provável para explicação do sinal do fluxo observado neste período é de fotossíntese na água.

No mês de julho, Figura 6.11, constatou-se emissão de CO₂ diurna e absorção de CO₂ noturna pelo lago. Nota-se que os fluxos deste período são menores do que os fluxos dos períodos apresentados nas Figuras 6.10 e 6.13 (tanto $F_{c,G}$ quanto H e LE). Eugster et al. (2003) também constataram fluxos noturnos negativos, mas

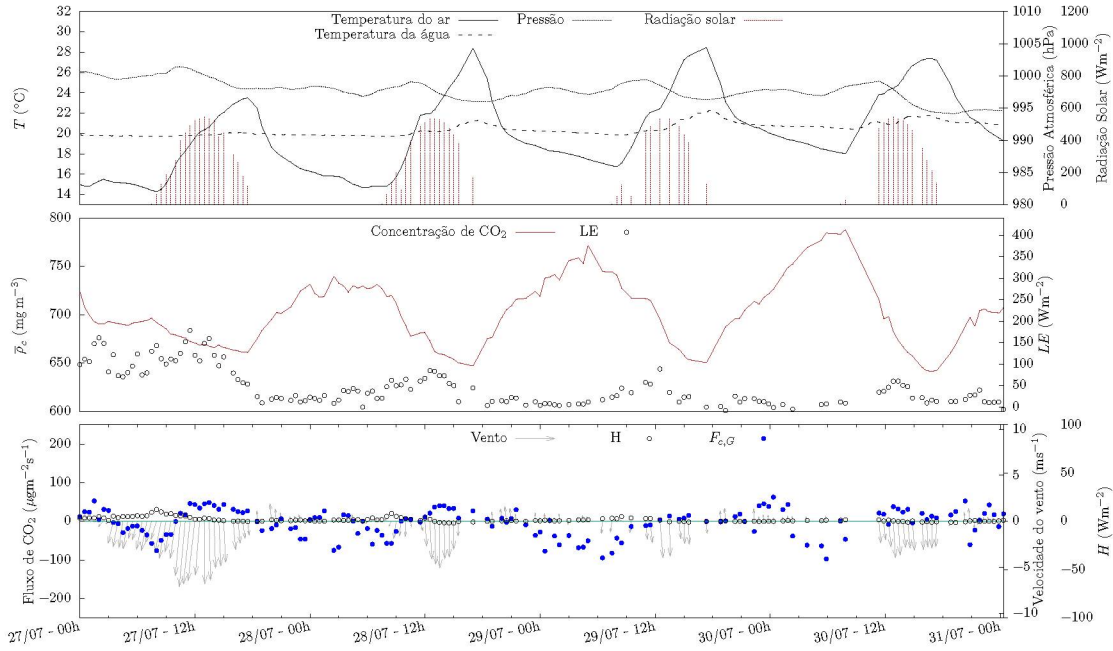


Figura 6.11: Fluxos e variáveis meteorológicas medidas durante os dias 27 e 31 de julho de 2013.

eles argumentaram que esses fluxos não eram do lago, pois na altura em que foram medidos, esses fluxos não alcançavam o lago, uma vez que foram medidos em condições estáveis da atmosfera. No presente trabalho, apesar da maior partes dos fluxos negativos noturnos terem sido medidos a baixas velocidades do vento, as medições ocorreram em condições instáveis da atmosfera, como se pode observar na figura (6.12) (vide ausência de pontos no segundo quadrante do gráfico).

Na Figura 6.11, o padrão de concentração média de CO₂ no ar provavelmente reflete a advecção de CO₂ de terra. Nota-se que os fluxos negativos da amostra da Figura 6.11 são provavelmente devido ao gradiente da concentração do CO₂ entre o ar e a água, pois se nota que os fluxos variam em fase oposta com a concentração de CO₂ no ar: quanto maior é a concentração de CO₂ no ar mais negativo é o fluxo e vice e versa (vide Figura A.9-a). Além disso, uma vez que a solubilidade dos gases em água é maior a baixas temperaturas, as menores temperaturas da água do período noturno em relação ao período diurno favorecem a fixação de CO₂ noturna. No entanto, trata-se apenas de uma hipótese, pois infelizmente não se tem disponível neste trabalho medições da concentração do gás CO₂ dissolvido em água para avaliar o gradiente da concentração de CO₂ entre a água e o ar. Uma outra variável que validaria as medições de fixação de CO₂ noturna é o pH da água. A reação do CO₂

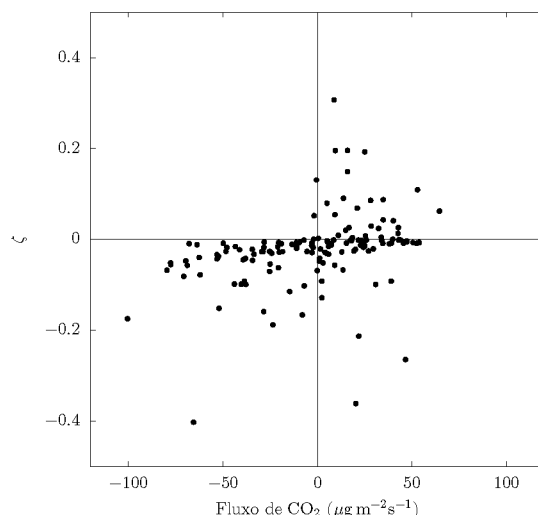


Figura 6.12: ζ contra fluxo de CO₂ durante o período de medição de 27 a 31 de julho de 2013

atmosférico com as moléculas de água produz ácido carbônico. Consequentemente, o pH da água é reduzido, indicando aumento da concentração de CO₂ na superfície da água. Num corpo d'água com pH básico, a fixação de CO₂ na água é favorecida, tal como mostrado por Tranvik et al. (2009) e Finlay et al. (2009). Não há medições de pH disponíveis para este trabalho no ano de 2013, mas no ano de 2012, a boia do projeto SIMA (<http://www.dsr.inpe.br/hidrosfera/sima/>) registrou o pH da água variando entre 7 e 9 durante todo o ano no mesmo braço do reservatório de Itaipu em que a estação Missal foi instalada, o que corrobora a hipótese do gradiente de concentração de CO₂ gerar os fluxos de CO₂ negativos noturnos.

Durante o período da Figura 6.13, observa-se ventos fortes, que geraram fluxos de calor sensível, latente e de CO₂ maiores (vide Figura A.9-c). De fato, fluxos são intensificados pela velocidade do vento, tal como mostrado para o fluxo de CO₂ por Macintyre et al. (2013) e para os fluxos de energia por Blanken et al. (2000). Como mostrado em McGillis et al. (2001), a taxa de transferência dos gases entre a água e o ar é maior em condições de ventos fortes, provavelmente devido à diminuição da espessura da camada difusiva da superfície da água, bem como devido ao aumento da turbulência na coluna d'água. Note a queda da temperatura do ar em aproximadamente 14°C entre 13/08 - 12h e 15/08 - 6h e o aumento da pressão atmosférica nesse período, evidenciando a passagem de um sistema climático. Segundo Liu et al. (2016), eventos sinóticos podem aumentar a mistura da coluna d'água tanto

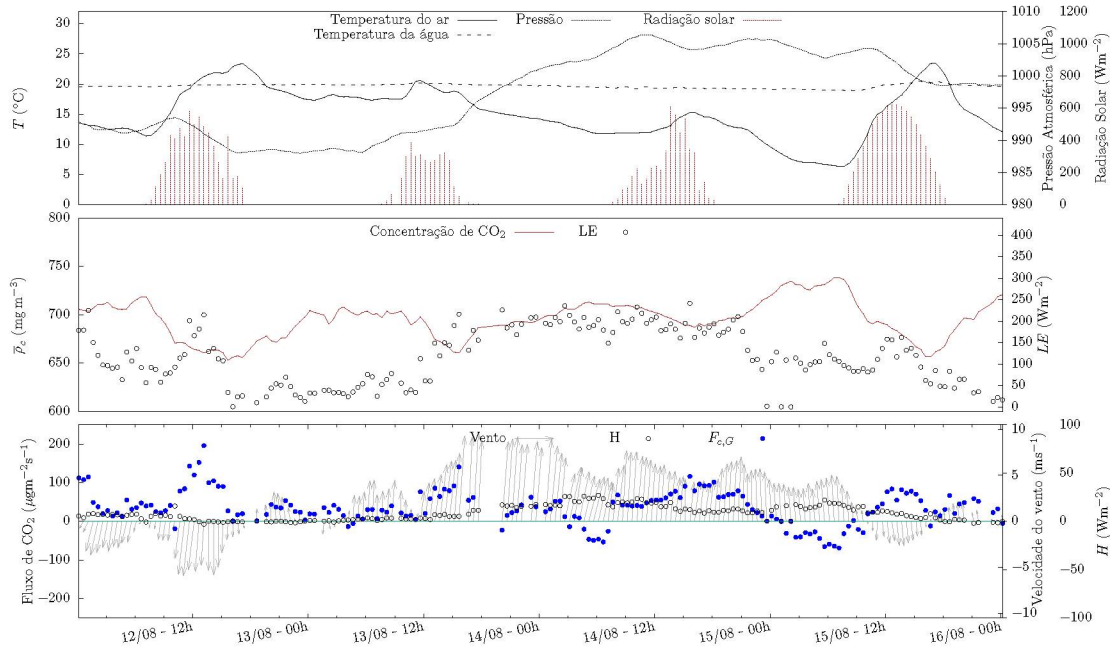


Figura 6.13: Fluxos e variáveis meteorológicas medidas durante os dias 12 e 16 de agosto de 2013.

por convecção quanto pela mistura mecânica da água pelo vento. Com isso, água rica em CO₂ das regiões mais profundas do lago é transportada para a superfície. Infelizmente não há medições disponíveis do perfil de temperatura da água com a profundidade para avaliar o fenômeno de estratificação térmica e a profundidade da mistura da coluna d'água. No entanto, o perfil de concentração de CO₂ no ar e os fluxos de CO₂ dão credibilidade à hipótese de um gradiente de concentração de CO₂ entre a água e o ar: nota-se que o fluxo de CO₂ em geral responde a concentração de CO₂ no ar, pois os fluxos aumentam com a queda da concentração do CO₂ atmosférico, e vice e versa.

6.3 Conclusões

Neste capítulo, utilizou-se o Método das Covariâncias Turbulentas para medir fluxos de CO₂ com a correção de campo apresentada no capítulo 4, fluxos de calor sensível e de calor latente da superfície líquida do reservatório da Usina Hidrelétrica de Itaipu durante o ano de 2013.

Através de uma análise de *footprint* constatou-se que 84% dos fluxos medidos em Itaipu eram provenientes da superfície líquida do reservatório. Os outros 16% dos fluxos foram descartados, pois eram oriundos tanto da superfície do reservatório

quanto da ilha em que a estação estava instalada. Com essa análise verificou-se que as margens do reservatório não interferem nas medições da estação Missal.

De maneira geral o reservatório mais emitiu gás carbônico à atmosfera do que fixou, e foi possível constatar três padrões nos fluxos de CO₂ dos meses selecionados pela análise de *footprint*. Um deles era de fixação de CO₂ diurna e emissão noturna, que foi atribuído à fotossíntese no reservatório. O segundo padrão era de fixação de CO₂ noturna e emissão diurna, que foi atribuído às maiores concentrações de CO₂ no ar do que dissolvido em água. Já o terceiro padrão era de fluxos intensificados pela velocidade do vento, com maiores fluxos de CO₂ de dia e fluxos negativos à noite. Nesse período constatou-se passagem de um sistema climático que pode ter promovido a mistura da coluna d'água, e conseqüentemente enriquecido a superfície da água com CO₂ das regiões mais profundas, promovendo mais emissão de CO₂ do que absorção.

Os fluxos de CO₂ medidos neste trabalho variaram num intervalo comparável ao de fluxos medidos em lagos e reservatórios. A maior parte dos fluxos eram positivos, com maiores valores no período noturno. A média de todos os fluxos medidos de dia, à noite e durante as 24h foi de $-0,07 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$, $+25,62 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ e de $+12,78 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$, respectivamente.

Capítulo 7

Conclusões e recomendações

Com o objetivo de corrigir erros comumente encontrados em fluxos de CO_2 medidos por analisadores de caminho aberto com o Método das Covariâncias Turbulentas (MCT), foi desenvolvida uma metodologia de calibração em campo para esse tipo de sensor que foi aplicada em medições realizadas no Reservatório de Itaipu durante o ano de 2013. O método desenvolvido neste trabalho faz uso de um sensor de CO_2 de resposta lenta mais estável do que o analisador de CO_2 utilizado no MCT para operarem simultaneamente e no mesmo nível. Com isso, médias de 10 minutos das medições do sensor de resposta rápida são ajustadas às medições do sensor de resposta lenta e a variáveis ambientais através de um modelo de regressão múltipla que obtém médias de 10 minutos das razões de mistura de CO_2 ($\overline{r_c}$). O modelo matemático desenvolvido para definir as variáveis do modelo de regressão múltipla é semelhante ao modelo de cálculo das flutuações turbulentas das razões de mistura de CO_2 (r'_c), exceto pelas médias dos coeficientes de ambos os modelos e pelo modelo de regressão múltipla apresentar uma variável independente a mais, a pressão atmosférica. Enquanto que no modelo que obtém as flutuações turbulentas da razão de mistura de CO_2 (r'_c) as médias dos termos dos coeficientes são de 10 minutos, nos termos dos coeficientes do modelo de regressão múltipla (obtem $\overline{r_c}$) as médias são de longos períodos (aproximadamente um mês neste trabalho). Apesar disso, os resultados encontrados para esses coeficientes são semelhantes.

A correção de campo aplicada às medições realizadas no reservatório de Itaipu foi maior nos períodos mais frios, indicando que essas medições estavam sendo afetadas por interferentes relacionados ao aquecimento da superfície do sensor, um problema típico de medições com analisadores de caminho aberto e resposta rápida

(Burba et al., 2008; Potes et al., 2017). Em alguns casos a correção de campo alterou o sinal dos fluxos, de fixação de CO₂ no lago para emissão e vice e versa.

Duas amostras de quatro dias foram selecionadas para avaliação do efeito da correção de campo em comparação com o método tradicionalmente utilizado para medição de fluxos com o MCT e também com uma correção denominada método PKT, que foi desenvolvida para correção de fluxos de CO₂ medidos sobre superfícies de água salgada. Nessa avaliação se constatou que o método PKT não é aplicável a este trabalho, e que a correção de campo produziu fluxos coerentes com o modelo conceitual de transferência de gases entre a superfície líquida e o ar. Assim, os fluxos de CO₂ foram calculados com a correção de campo para todo o ano de 2013.

Um modelo analítico de *footprint* foi utilizado para discriminar os fluxos de CO₂ medidos sobre a água e ocasionalmente sobre a superfície de terra da ilha em que a estação estava instalada. Essa análise eliminou 16% dos fluxos medidos no ano de 2013.

Os fluxos CO₂ selecionados pela análise de *footprint* apresentaram três padrões diferentes: fixação de CO₂ diurna e emissão noturna, que foi atribuído à fotossíntese, fixação de CO₂ noturna e emissão diurna, que foi atribuído ao gradiente de concentração de CO₂ entre a água e o ar e fluxos de CO₂ sendo intensificados pela velocidade do vento. Os fluxos de CO₂ medidos no reservatório de Itaipu eram da mesma ordem de grandeza de fluxos medidos em reservatórios e lagos naturais, e em geral esses fluxos eram maiores à noite do que de dia. Em média o reservatório agiu como uma fonte de gás carbônico à atmosfera. A média de todos os fluxos medidos de dia, à noite e durante as 24h era de $-0,07 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$, $+25,62 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ e $+12,78 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$, respectivamente.

Assim como foi discutido neste trabalho, há muitas fontes de erros nas medições de fluxos de CO₂ com o Método das Covariâncias Turbulentas, que variam para os diferentes instrumentos utilizados. A correção de campo proposta neste trabalho permite identificar a interferência da concentração do vapor de água e do aquecimento/resfriamento da superfície do sensor nas concentrações de CO₂ medidas por analisadores de caminho aberto, e obter fluxos livres desses interferentes. Mais estudos são necessários para avaliar a correção de campo desenvolvida neste trabalho, principalmente comparando fluxos obtidos por esse método com fluxos medidos por instrumentos imunes à contaminação ambiental.

Conforme visto neste trabalho, muitos dos padrões observados nos fluxos de CO_2 foram justificados baseando-se em hipóteses sustentadas por medições exclusivas da estação micrometeorológica. Recomenda-se aos novos trabalhos de medições contínuas de fluxos de CO_2 , medições de variáveis limnológicas simultâneas às medições micrometeorológicas. Essas medições permitem identificar os fatores que geraram os fluxos de CO_2 medidos, e também validar os fluxos e as correções empregadas.

Referências Bibliográficas

- A. Shusterman, A., Teige, V., J. Turner, A., Newman, C., Kim, J., e C. Cohen, R. (2016). The BERkeley Atmospheric CO₂ Observation Network: initial evaluation. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, páginas 1–23.
- Amiro, B. (2010). Estimating annual carbon dioxide eddy fluxes using open-path analysers for cold forest sites. *Agricultural and Forest Meteorology*, 150:1366–1372.
- Anderson, D. E., Striegl, R. G., Stannard, D. I., e Michmerhuizen, C. M. (1999). Estimating lake-atmosphere CO₂ exchange. *Limnol Oceanogr*, 44:988—1001.
- Aubinet, M., Grelle, A., Ibrom, A., Rannik, Ü., Moncrieff, J., Foken, T., Kowalski, A., Martin, P., Berbigier, P., Bernhofer, C., Clement, R., Elbers, J., Granier, A., Grünwald, T., Morgenstern, K., Pilegaard, K., Rebmann, C., Snijders, W., Valentini, R., e Vesala, T. (1999). Estimates of the Annual Net Carbon and Water Exchange of Forests: The EUROFLUX Methodology. volume 30 de *Advances in Ecological Research*, páginas 113 – 175. Academic Press.
- Balcar, P. (2014). *Emissões de Gases de Efeito Estufa em Reservatórios de Centrais Hidrelétricas*. Ministerio de Minas e Energia.
- Baldocchi, D. D. (2003). Assessing the eddy covariance technique for evaluating carbon dioxide exchange rates of ecosystems: past, present and future. *Global Change Biology*, 9:479—492.
- Barros, N., Cole, J. J., Tranvik, L. J., Prairie, Y. T., Bastviken, D., Huszar, V. L. M., del Giorgio, P., e Roland, F. (2011). Carbon emission from hydroelectric reservoirs linked to reservoir age and latitude. *Nature Geoscience*, 31:593—596.
- Bernardo, J. W. Y., Mannich, M., Hilgert, S., Fernandes, C. V. S., e Bleninger, T. (2017). A method for the assessment of long-term changes in carbon stock by construction of a hydropower reservoir. *Ambio*, 46(5):566–577.

- Billesbach, D. (2011). Estimating uncertainties in individual eddy covariance flux measurements: A comparison of methods and a proposed new method. *Agricultural and Forest Meteorology*, 151(3):394 – 405.
- Billesbach, D., Fischer, M., Berry, J., e Torn, M. (2001). A highly portable, rapidly deployable system for eddy covariance measurements of CO₂ fluxes. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 21:639–650.
- Blanken, P. D., Rouse, W. R., Culf, A. D., Spence, C., Boudreau, L. D., Jasper, J. N., Kochtubajda, B., Schertzer, W. M., Marsh, P., e Versegny, D. (2000). Eddy covariance measurements of evaporation from Great Slave Lake, Northwest Territories, Canada. *Water Resour Res*, 36:1069—1077.
- Blomquist, B. W., Huebert, B. J., Fairall, C. W., Bariteau, L., Edson, J. B., Hare, J. E., e McGillis, W. R. (2014). Advances in Air-Sea CO₂ Flux Measurement by Eddy Correlation. *Boundary-Layer Meteorol*, 152:245—276.
- Burba, G. e Anderson, D. (2005). *A Brief Practical Guide to Eddy Covariance Flux Measurements*.
- Burba, G. G., Mcdermitt, D. K., Grelle, A., Anderson, D. J., e Xu, L. (2008). Addressing the influence of instrument surface heat exchange on the measurements of CO₂ flux from open-path gas analyzers. *Global Change Biology*, 14(8):1854–1876.
- Businger, J. A. (1986). Evaluation of the Accuracy with Which Dry Deposition Can Be Measured with Current Micrometeorological Techniques. *Journal of Climate and Applied Meteorology*, 25(8):1100–1124.
- Cole, J. J., Bade, D. L., Bastviken, D., Pace, M. L., e de Bogert, M. V. (2010). Multiple approaches to estimating air-water gas exchange in small lakes. *Limnology and Oceanography: Methods*, 8:285—293.
- Coutts, A. M., Beringer, J., e Tapper, N. J. (2007). Characteristics influencing the variability of urban CO₂ fluxes in Melbourne, Australia. *Atmospheric Environment*, 41(1):51 – 62.
- Crivellaro, B. L., Dias, N. L., e Chor, T. (2013). Spectral Effects on Scalar CCorrelation and Fluxes. *Am. J. Environ. Eng.*, (3):3–17.

- Dias, N. L. (2013). *Estado da Arte em Ciclo do Carbono em Reservatórios*, capítulo 7, páginas 192—234. Brasil, Ministerio de Minas e Energia.
- dos Santos, M. A., Rosa, L. P., Sikar, B., Sikar, E., e dos Santos, E. O. (2006). Gross greenhouse gas fluxes from hydro-power reservoir compared to thermo-power plants. *Energy Policy*, 34:481—488.
- Edson, J. B., Fairall, C. W., Bariteau, L., Zappa, C. J., Cifuentes-Lorenzen, A., McGillis, W. R., Pezoa, S., Hare, J. E., e Helmig, D. (2011). Direct covariance measurement of CO₂ gas transfer velocity during the 2008 Southern Ocean Gas Exchange Experiment: Wind speed dependency. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 116(C4).
- EPE (2018). *Anuário Estatístico de Energia Elétrica*. Ministerio de Minas e Energia.
- Eugster, W., Kling, G., Jonas, T., McFadden, J. P., Wuest, A., MacIntyre, S., e III, F. S. C. (2003). CO₂ exchange between air and water in an Arctic Alaskan and midlatitude Swiss lake: Importance of convective mixing. *J Geophys Res-Atmos*, 108:1—16.
- Finlay, K., Leavitt, P. R., Wissel, B., e Prairie, Y. T. (2009). Regulation of spatial and temporal variability of carbon flux in six hard-water lakes of the northern Great Plains. *Limnology and Oceanography*, 54(6part2):2553—2564.
- Finnigan, J. J., Clement, R., Malhi, Y., Leuning, R., e Cleugh, H. A. (2003). A re-evaluation of long-term flux measurement techniques Part I: Averaging and coordinate rotation. *Boundary-Layer Meteorology*, 107:1—48.
- Fratini, G., McDermitt, D. K., e Papale, D. (2014). Eddy-covariance flux errors due to biases in gas concentration measurements: origins, quantification and correction. *Biogeosciences*, 11(4):1037—1051.
- Galy-Lacaux, C., Delmas, R., Jambert, C., Dumestre, J.-F., Labroue, L., Richard, S., e Gosse, P. (1997). Gaseous emissions and oxygen consumption in hydroelectric dams: A case study in French Guyana. *Global Biogeochem Cy*, 11:471—483.
- Garratt, J. R. (1992). *The atmospheric boundary layer*. Press Syndicate of the University of Cambridge.

- Grelle, A. e Burba, G. (2007). Fine-wire thermometer to correct CO₂ fluxes by open-path analyzers for artificial density fluctuations. *Agricultural and Forest Meteorology*, 147(1):48 – 57.
- Gryning, S. E., Holtslag, A. A. M., Irwin, J. S., e Sivertsen, B. (1987). Applied dispersion modelling based on meteorological scaling parameters. *Atmospheric Environment*, 21:79—89.
- Guerin, F., Abril, G., Serca, D., Delon, C., Richard, S., Delmas, R., Tremblay, A., e Varfalvy, L. (2007). Gas transfer velocities of CO₂ and CH₄ in a tropical reservoir and its river downstream. *Journal of Marine Systems*, 66:161—172.
- Hatala, J. A., Detto, M., Sonnentag, O., Deverel, S. J., Verfaillie, J., e Baldocchi, D. D. (2012). Greenhouse gas (CO₂, CH₄, H₂O) fluxes from drained and flooded agricultural peatlands in the Sacramento - San Joaquin Delta. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 150:1—18.
- Hill, T., Chocholek, M., e Clement, R. (2017). The case for increasing the statistical power of eddy covariance ecosystem studies: why, where and how? *Global Change Biology*, 23(6):2154–2165.
- Hirata, R., Hirano, T., Saigusa, N., Fujinuma, Y., Inukai, K., Kitamori, Y., Takahashi, Y., e Yamamoto, S. (2007). Seasonal and interannual variations in carbon dioxide exchange of a temperate larch forest. *Agricultural and Forest Meteorology*, 147(3):110 – 124.
- Hirata, R., Miyata, A., Mano, M., Shimizu, M., Arita, T., Kouda, Y., Matsuura, S., Niimi, M., Saigusa, T., Mori, A., Hojito, M., Kawamura, O., e Hatano, R. (2013). Carbon dioxide exchange at four intensively managed grassland sites across different climate zones of Japan and the influence of manure application on ecosystem carbon and greenhouse gas budgets. *Agricultural and Forest Meteorology*, 177:57 – 68.
- Hsieh, C.-I., Katul, G., e wen Chi, T. (2000). An approximate analytical model for footprint estimation of scalar fluxes in thermally stratified atmospheric flows. *Advances in Water Resources*, 23:765—772.
- Huotari, J., Ojala, A., Peltomaa, E., Nordbo, A., Launiainen, S., Pumpanen, J., Rasilo, T., Hari, P., e Vesala, T. (2011). Long-term direct CO₂ flux measurements

- over a boreal lake: Five years of eddy covariance data. *Geophysical Research Letters*, 38.
- Hutjes, R. W. A., Vellinga, O. S., Gioli, B., e Miglietta, F. (2010). Dis-aggregation of airborne flux measurements using footprint analysis. *Agricultural and Forest Meteorology*, 150:966—983.
- IHA (2010). *GHG Measurement Guidelines for Freshwater Reservoirs*. The International Hydropower Association.
- Ikawa, H., Faloon, I., Kochendorfer, J., Paw U, K. T., e Oechel, W. C. (2013). Air-sea exchange of CO₂ at a Northern California coastal site along the California Current upwelling system. *Biogeosciences*, 10(7):4419–4432.
- IPCC (2014). Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. *Geneva, Switzerland*, 151 pp.
- Järvi, L., Nordbo, A., Junninen, H., Riikonen, A., Moilanen, J., Nikinmaa, E., e Vesala, T. (2012). Seasonal and annual variation of carbon dioxide surface fluxes in Helsinki, Finland, in 2006-2010. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(18):8475–8489.
- Jonsson, A., Åberg, J., Lindroth, A., e Jansson, M. (2008). Gas transfer rate and CO₂ flux between an unproductive lake and the atmosphere in northern Sweden. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 113(G4).
- Kamgar-Parsi, B., Kamgar-Parsi, B., e Netanyahu, N. S. (1989). A nonparametric method for fitting a straight line to a noisy image. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 11(9):998–1001.
- Kemenes, A., Forsberg, B. R., e Melack, J. M. (2011). CO₂ emissions from a tropical hydroelectric reservoir (Balbina, Brazil). *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 116(G3).
- Kohsiek, W. (2000). Water Vapor Cross-Sensitivity of Open Path H₂O/CO₂ Sensors. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 17(3):299–311.
- Kutzbach, L., Schneider, J., Sachs, T., Giebels, M., Nykanen, H., Shurpali, N. J., Martikainen, P. J., Alm, J., e Wilmking, M. (2007). CO₂ flux determination by

- closed-chamber methods can be seriously biased by inappropriate application of linear regression. *Biogeosciences*, 4:1005—1025.
- Landwehr, S., Miller, S. D., Smith, M. J., Saltzman, E. S., e Ward, B. (2014). Analysis of the PKT correction for direct CO₂ flux measurements over the ocean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(7):3361–3372.
- Lee, X., Liu, S., Xiao, W., Wang, W., Gao, Z., Cao, C., Hu, C., Hu, Z., Shen, S., Wang, Y., Wen, X., Xiao, Q., Xu, J., Yang, J., e Zhang, M. (2014). The Taihu Eddy Flux Network: An Observational Program on Energy, Water, and Greenhouse Gas Fluxes of a Large Freshwater Lake. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 95(10):1583–1594.
- Leeuwen van, C. (2010). Improved operation of the Vaisala Carbocap GMP343 for the school CO₂-web. *Default journal*.
- Lewicki, J. L., Fisher, M. L., e Hilley, G. E. (2007). Six-week time series of eddy covariance CO₂ flux at Mammoth Mountain, California: Performance evaluation and role of meteorological forcing. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 171:178—190.
- LI-COR (2004). *LI-7500 Open Path CO₂/H₂O Analyzer - Instruction Manual*. LI-COR.
- Liu, H., Zhang, Q., Katul, G. G., Cole, J. J., Chapin, F. S., e MacIntyre, S. (2016). Large CO₂ effluxes at night and during synoptic weather events significantly contribute to CO₂ emissions from a reservoir. *Environmental Research Letters*, 11(6):064001.
- Macintyre, S., Eugster, W., e Kling, G. W. (2013). *The Critical Importance of Buoyancy Flux for Gas Flux Across the Air-Water Interface*, páginas 135–139. American Geophysical Union (AGU).
- Mammarella, I., Nordbo, A., Rannik, Ü., Haapanala, S., Levula, J., Laakso, H., Ojala, A., Peltola, O., Heiskanen, J., Pumpanen, J., e Vesala, T. (2015). Carbon dioxide and energy fluxes over a small boreal lake in Southern Finland. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 120(7):1296–1314.
- Mannich, M., Fernandes, C. V. S., e Bleninger, T. B. (2017). Uncertainty analysis of gas flux measurements at air-water interface using floating chambers. *Ecohydrology & Hydrobiology*.

- Marcelino, A., Santos, M., Xavier, V., Bezerra, C., Silva, C., Amorim, M., Rodrigues, R., e Rogerio, J. (2015). Diffusive emission of methane and carbon dioxide from two hydropower reservoirs in Brazil. *Braz. J. Biol.*
- McGillis, W. R., Edson, J. B., Hare, J. E., e Fairall, C. W. (2001). Direct covariance air-sea CO₂ fluxes. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 106(C8):16729–16745.
- Mendonca, R., Kosten, S., Sobek, S., Barros, N., Cole, J. J., Tranvik, L., e Roland, F. (2012). Hydroelectric carbon sequestration. *Nature Geoscience*, 5:838–840.
- Miller, S. D., Marandino, C., e Saltzman, E. S. (2010). Ship-based measurement of air-sea CO₂ exchange by eddy covariance. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D2).
- Moncrief, Clement, Finnigan, e Meyers (2004). *Handbook of micrometeorology*, capítulo 1. Kluwer Academic Press, Dordrecht.
- Montgomery, D. C. e Runger, G. C. (2013). *Applied Statistics and Probability for Engineers*.
- Nagy, Z., Pintér, K., Pavelka, M., Darenová, E., e Balogh, J. (2011). Carbon fluxes of surfaces vs. ecosystems: advantages of measuring eddy covariance and soil respiration simultaneously in dry grassland ecosystems. *Biogeosciences*, 8(9):2523–2534.
- Ometto, J. P., Cimbliris, A. C., dos Santos, M. A., Rosa, L. P., Abe, D., Tudisi, J. G., Stech, J. L., Barros, N., e Roland, F. (2013). Carbon emission as a function of energy generation in hydroelectric reservoirs in Brazilian dry tropical biome. *Energy Policy*, 58:109–116.
- Ono, K., Miyata, A., e Yamada, T. (2008). Apparent downward CO₂ flux observed with open-path eddy covariance over a non-vegetated surface. *Theoretical and Applied Climatology*, 92(3):195–208.
- Panofsky, H. A. e Dutton, J. A. (1984). *Atmospheric Turbulence - Models and Methods for Engineering Applications*. John Wiley & Sons.
- Podgrajsek, E., Sahlée, E., Bastviken, D., Holst, J., Lindroth, A., Tranvik, L., e Rutgersson, A. (2014). Comparison of floating chamber and eddy covariance measurements of lake greenhouse gas fluxes. *Biogeosciences*, 11(15):4225–4233.

- Potes, M., Salgado, R., Costa, M. J., Morais, M., Bortoli, D., Kostadinov, I., e Mammarella, I. (2017). Lake-atmosphere interactions at Alqueva reservoir: a case study in the summer of 2014. *Tellus A: Dynamic Meteorology and Oceanography*, 69(1):1272787.
- Prytherch, J. (2011). *Measurement and parameterisation of the air-sea CO₂ flux in high winds*. Tese de Doutorado, University of Southampton.
- Prytherch, J., Yelland, M. J., Pascal, R. W., Moat, B. I., Skjelvan, I., e Neill, C. C. (2010a). Direct measurements of the CO₂ flux over the ocean: Development of a novel method. *Geophysical Research Letters*, 37(3).
- Prytherch, J., Yelland, M. J., Pascal, R. W., Moat, B. I., Skjelvan, I., e Srokosz, M. A. (2010b). Open ocean gas transfer velocity derived from long-term direct measurements of the CO₂ flux. *Geophysical Research Letters*, 37(23).
- Pumpanen, J., Kulmala, L., Lindén, A., Kolari, P., Nikinmaa, E., e Hari, P. (2015). Seasonal dynamics of autotrophic respiration in boreal forest soil estimated by continuous chamber measurements. *Boreal Environment Research*, 20(5):637–650.
- QGIS Development Team (2009). *QGIS Geographic Information System*. Open Source Geospatial Foundation.
- R. McGillis, W., Edson, J., Hare, J., e Fairall, C. (2001). Direct covariance air-sea CO₂ fluxes. *Journal of Geophysical Research*, 106:16729–16746.
- Rains, F. A., Stoy, P. C., Welch, C. M., Montagne, C., e McGlynn, B. L. (2016). A Comparison of Methods Reveals that Enhanced Diffusion Helps Explain Cold-Season Soil CO₂ Efflux in a Lodgepole Pine Ecosystem. *Cold Regions Science and Technology*, 121:16 – 24.
- Richey, J. E., Melack, J. M., Aufdenkampe, A. K., Ballester, V. M., e Hess, L. L. (2002). Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO₂. *Nature*, 416:617–620.
- Rigby, M., Toumi, R., Fisher, R., Lowry, D., e Nisbet, E. G. (2008). First continuous measurements of CO₂ mixing ratio in central London using a compact diffusion probe. *Atmospheric Environment*, 42(39):8943 – 8953.

- Rosa, L. P., dos Santos, M. A., Matvienko, B., dos Santos, E. O., e Sikar, E. (2004). Greenhouse gas emissions from hydroelectric reservoirs in tropical regions. *Climatic Change*, 66:9—21.
- Rosa, L. P., dos Santos, M. A., Matvienko, B., Sikar, E., Lourenco, R. S. M., e Menezes, C. F. (2003). Biogenic gas production from major Amazon reservoirs, Brazil. *Hydrological processes*, 17:1443—1450.
- Rudd, J. W. M., Harris, R., Kelly, C. A., e Hecky, R. E. (1993). Are Hydroelectric Reservoirs Significant Sources of Greenhouse Gases? *Ambio*, 22:246—248.
- Schubert, C., Diem, T., e Eugster, W. (2012). Methane Emissions from a Small Wind Shielded Lake Determined by Eddy Covariance, Flux Chambers, Anchored Funnels, and Boundary Model Calculations: A Comparison. *Environmental science & technology*, 46:4515—22.
- Schuepp, P. H., Leclerc, M. Y., Macpherson, J. I., e Desjardins, R. L. (1990). Footprint prediction of scalar fluxes from analytical solutions of the diffusion equation. *Boundary Layer Meteorology*, 50:355—373.
- Sharma, N., Nayak, R. K., Dadhwal, V. K., Kant, Y., e Ali, M. M. (2013). Temporal Variations of Atmospheric CO₂ in Dehradun, India during 2009. *Air, Soil and Water Research*, páginas 37–45.
- Soumis, N., Duchemin, E., Canuel, R., e Lucotte, M. (2004). Greenhouse gas emissions from reservoirs of the western United States. *Global Biogeochemical Cycles*, 18:GB3022.
- Stull, R. B. (2003). *An introduction to boundary layer meteorology*. Atmospheric Sciences Library.
- Suni, T., Berninger, F., Markkanen, T., Keronen, P., Rannik, U., e Vesala, T. (2003). Interannual variability and timing of growing- season CO₂ exchange in a boreal forest. *Journal of Geophysical Research*, 108:1—8.
- Swinbank, W. C. (1951). The Measurement of Vertical Transfer of Heat and Water Vapor by Eddies in the Lower Atmosphere. *Journal of Meteorology*, 8(3):135–145.
- Teodoru, C. R., Prairie, Y. T., e del Giorgio, P. A. (2011). Spatial Heterogeneity of Surface CO₂ Fluxes in a Newly Created Eastmain-1 Reservoir in Northern Quebec, Canada. *Ecosystems*, 14(1):28–46.

- Tranvik, L. J., Downing, J. A., Cotner, J. B., Loiselle, S. A., Striegl, R. G., Ballatore, T. J., Dillon, P., Finlay, K., Fortino, K., Knoll, L. B., Kortelainen, P. L., Kutser, T., Larsen, S., Laurion, I., Leech, D. M., McCallister, S. L., McKnight, D. M., Melack, J. M., Overholt, E., Porter, J. A., Prairie, Y., Renwick, W. H., Roland, F., Sherman, B. S., Schindler, D. W., Sobek, S., Tremblay, A., Vanni, M. J., Verschoor, A. M., von Wachenfeldt, E., e Weyhenmeyer, G. A. (2009). Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography*, 54(6part2):2298–2314.
- Vaisala (2007). *User's Guide - Vaisala Carbocap[®] Carbon Dioxide Probe GMP343*. Vaisala.
- Vaisala (2008). Compensation algorithm of environmental parameters in GMP343 (upgrade). *Default journal*.
- Vale, R. S., Santana, R. A., Tóta, J., Miller, S., Souza, R., Branches, R., e Lima, N. (2017). Concentração e fluxo de CO₂ sobre o reservatório hidrelétrico de Balbina (AM). *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 22:187 – 193.
- van der Laan-Luijkx, I. T., Neubert, R. E. M., van der Laan, S., e Meijer, H. A. J. (2010). Continuous measurements of atmospheric oxygen and carbon dioxide on a North Sea gas platform. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(1):113–125.
- Vesala, T., Eugster, W., e Ojala, A. (2012). *Eddy Covariance Measurements over Lakes*, capítulo 15, páginas 365—376. Springer Science.
- Vesala, T., Huotari, J., Rannik, U., Suni, T., Smolander, S., Sogachev, A., Launiainen, S., e Ojala, A. (2006). Eddy covariance measurements of carbon exchange and latent and sensible heat fluxes over a boreal lake for a full open-water period. *Journal of Geophysical Research*, 111:D11101.
- Vickers, D. e Mahrt, L. (1996). Quality Control and Flux Sampling Problems for Tower and Aircraft Data. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 14:512—526.
- Vickers, D. e Mahrt, L. (1997). Quality Control and Flux Sampling Problems for Tower and Aircraft Data. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 14(3):512–526.

- Wang, G., Huang, J., Guo, W., Zuo, J., Wang, J., Bi, J., Huang, Z., e Shi, J. (2010). Observation analysis of land-atmosphere interactions over the Loess Plateau of northwest China. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D7).
- Webb, E. K., Pearman, G. L., e Leuning, R. (1980). Correction of flux measurements for density effects due to heat and water vapour transfer. *J. R. Met. Soc.*, 106:85—100.
- Welles, J. M. e McDermitt, D. K. (2005). *Measuring carbon dioxide in the atmosphere*.
- Xu, L. e Baldocchi, D. (2004). Seasonal variation in carbon dioxide exchange over a Mediterranean annual grassland in California. *Agricultural and Forest Meteorology*, 123:79—96.
- Zhu, D., Chen, H., Zhu, Q., Wu, Y., e Wu, N. (2012). High Carbon Dioxide Evasion from an Alpine Peatland Lake: The Central Role of Terrestrial Dissolved Organic Carbon Input. *Water Air Soil Pollut*, 223:2563—2569.

Apêndice A

Resultados para todos os períodos de medição

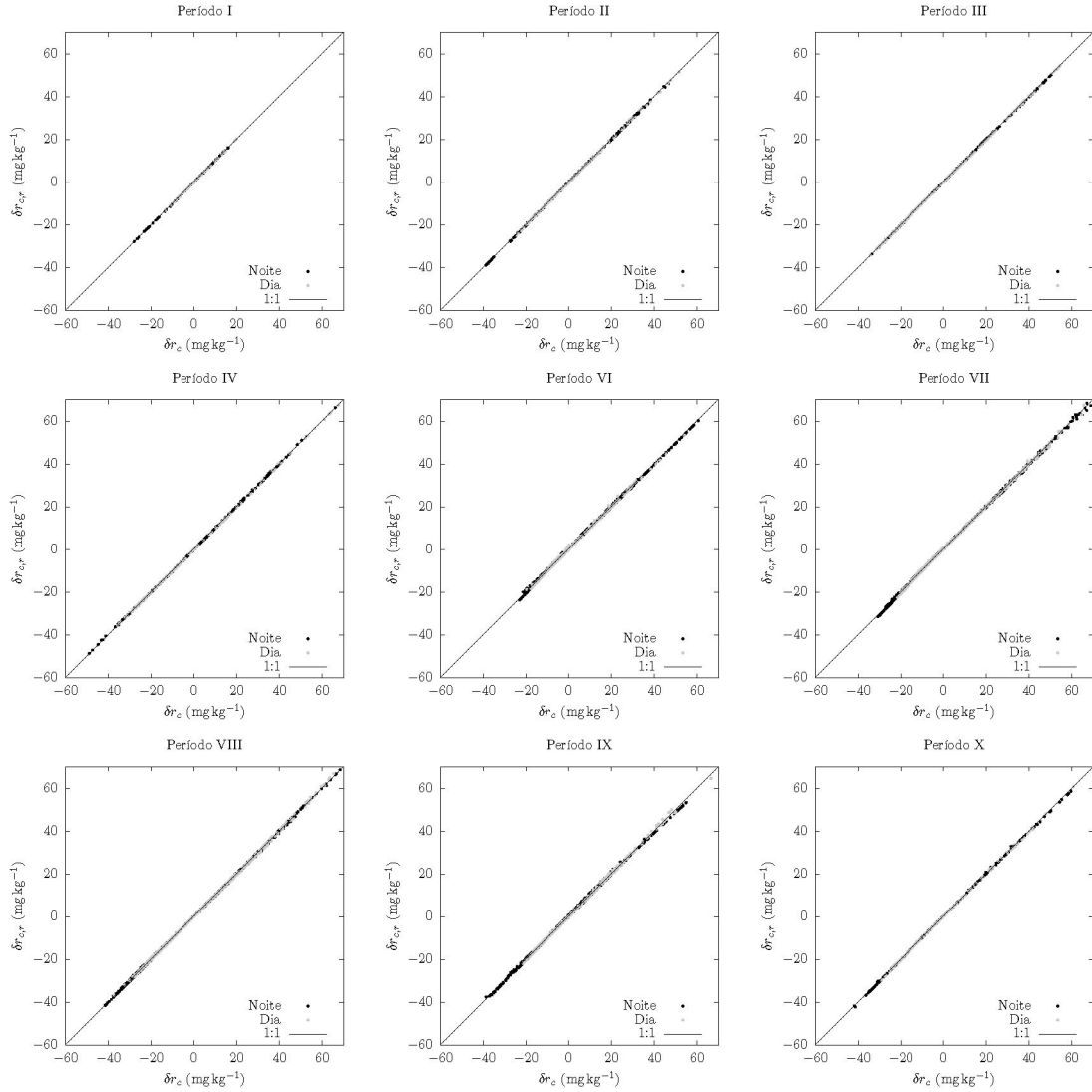


Figura A.1: Flutuações da razão de mistura de CO₂ obtidas com o modelo estatístico ($\delta r_{c,r}$) contra as flutuações das razões de mistura de CO₂ obtidas diretamente com os dados do sensor LI-7500 ($\delta r_c = \bar{r}_c - \langle r_c \rangle$).

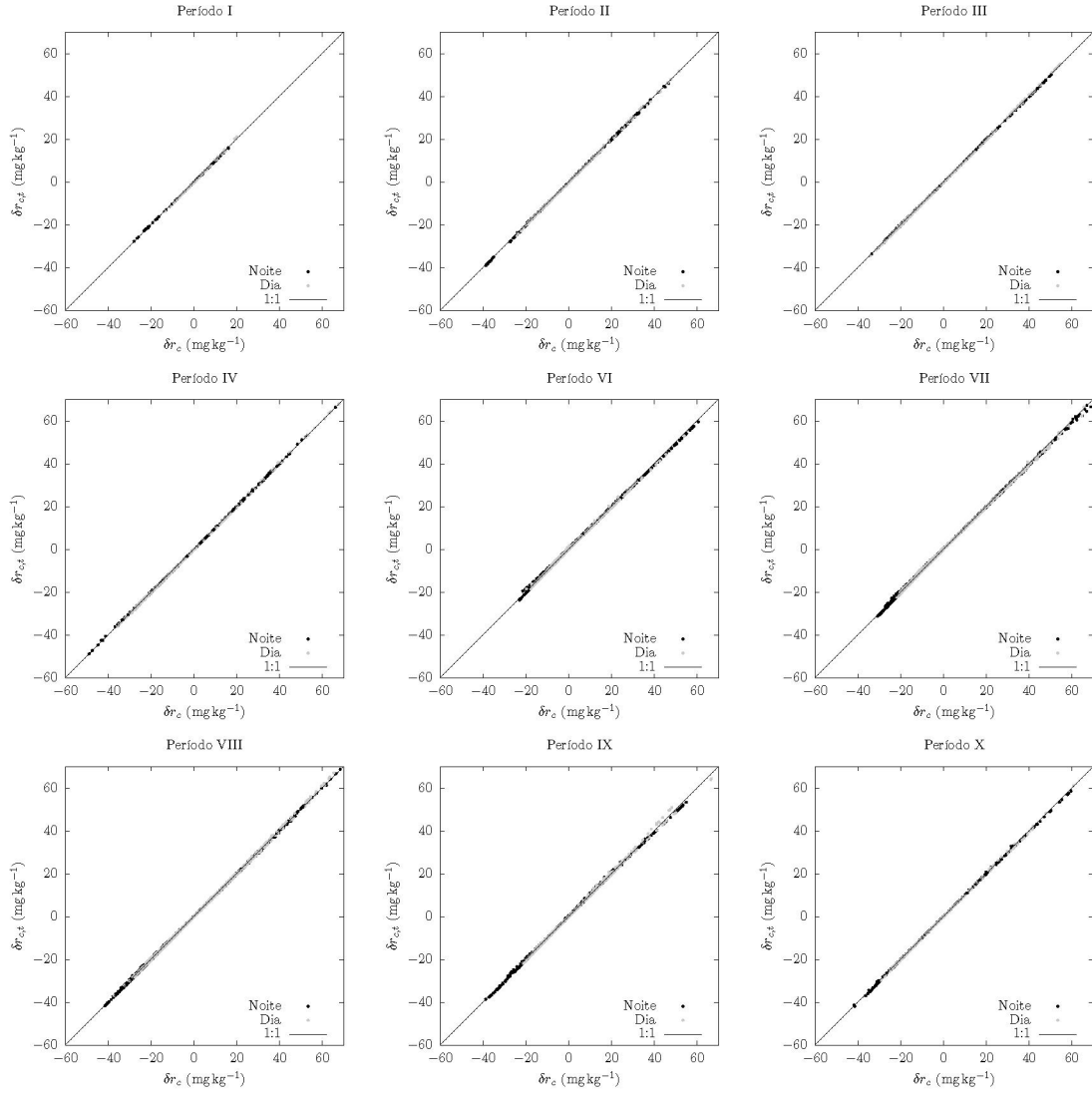


Figura A.2: Flutuações da razão de mistura de CO₂ obtidas com o modelo teórico ($\delta r_{c,t}$) contra as flutuações das razões de mistura de CO₂ obtidas diretamente com os dados do sensor LI-7500 ($\delta r_c = \bar{r}_c - \langle r_c \rangle$).

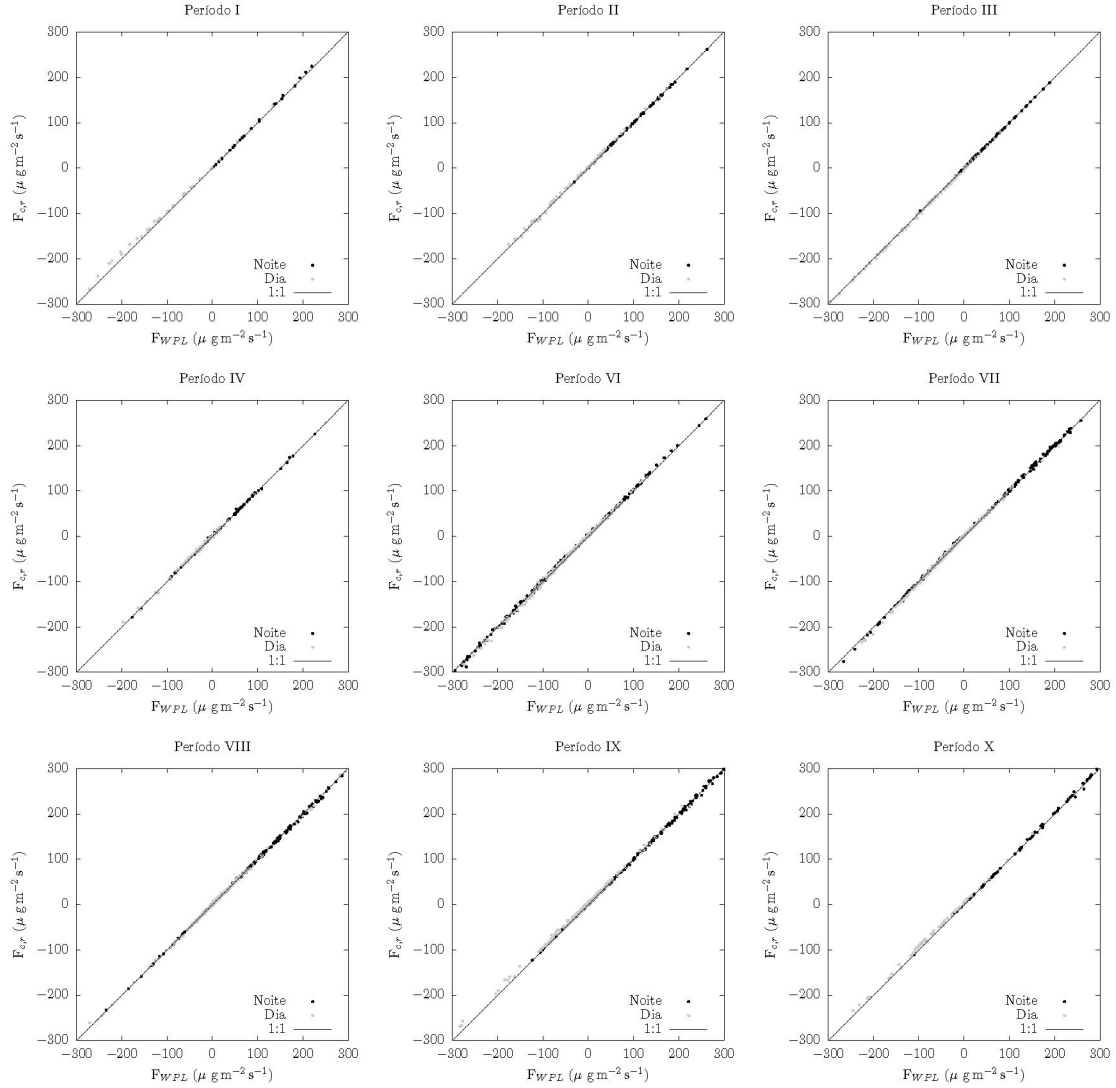


Figura A.3: Fluxos de CO₂ obtidos pelo método tradicional com a correção WPL (F_{WPL}) contra os fluxos calculados com o modelo estatístico ($F_{c,r}$).

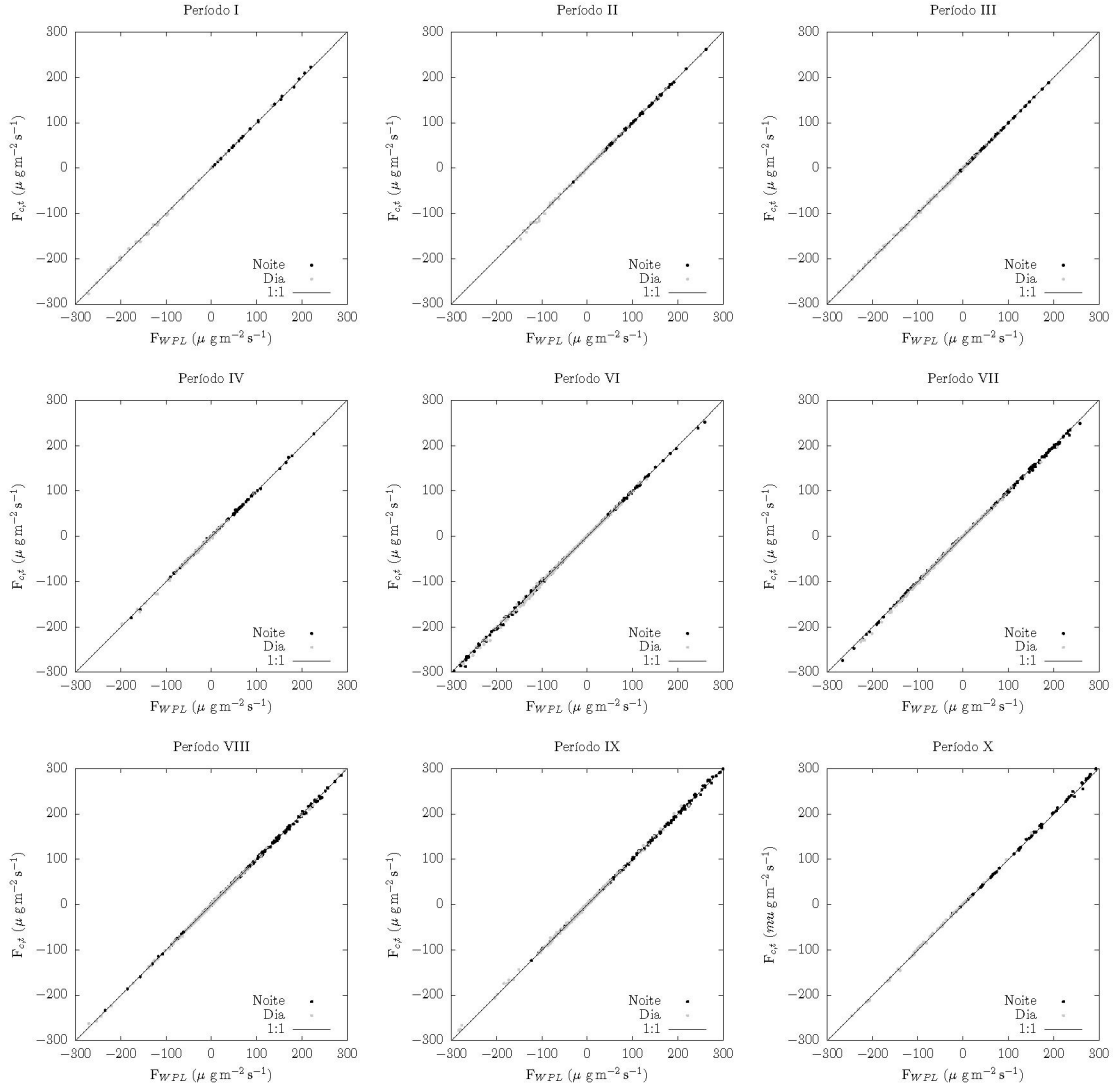


Figura A.4: Fluxos de CO₂ obtidos pelo método tradicional com a correção WPL (F_{WPL}) contra os fluxos calculados com o modelo teórico ($F_{c,t}$).

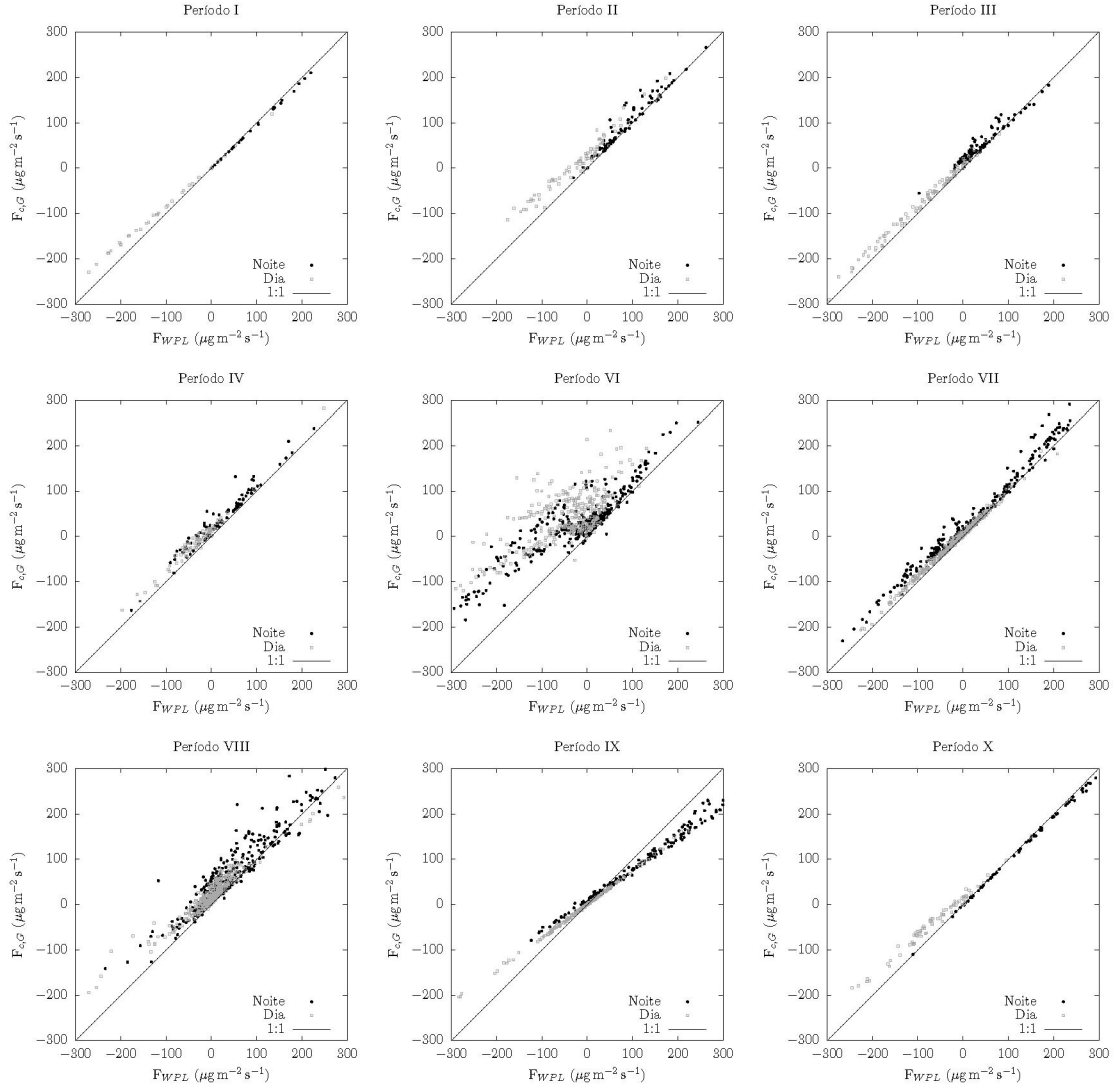


Figura A.5: Comparação entre os δ 's modelados e medidos.

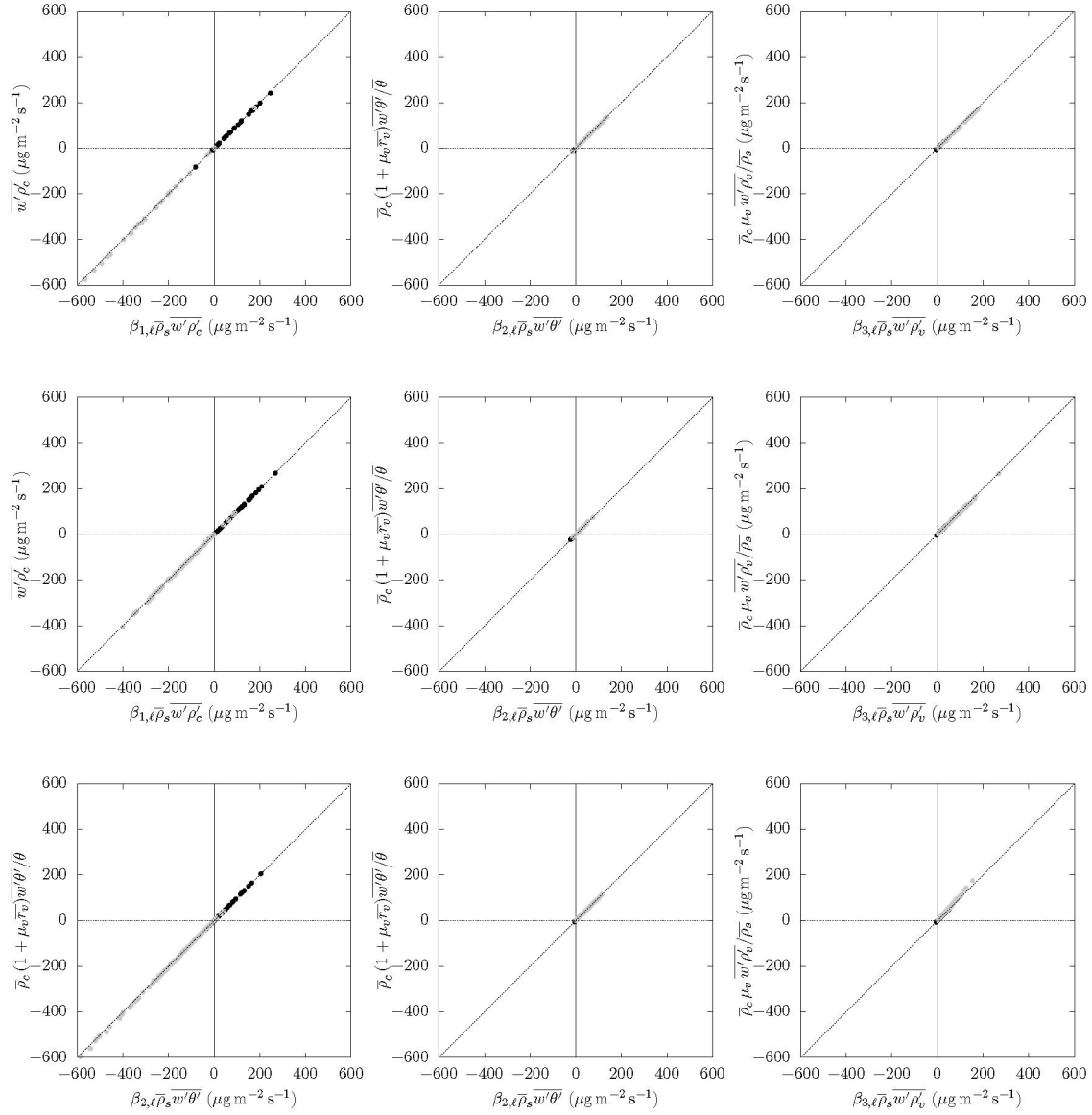


Figura A.6: Comparação termo a termo entre as equações (2.40) e (4.22) para os períodos I, II e III (sequência de cima para baixo na figura).

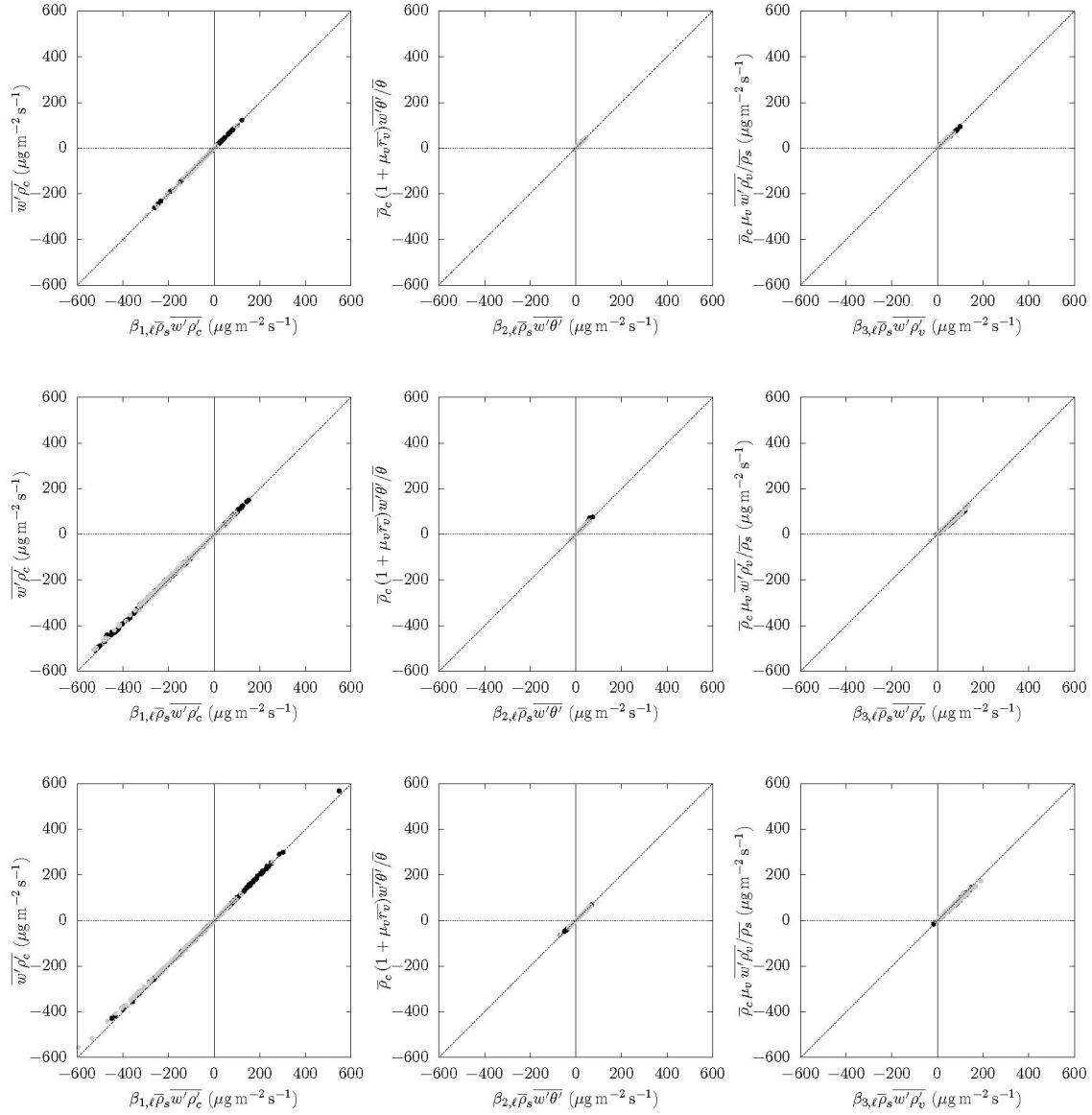


Figura A.7: Comparação termo a termo entre as equações (2.40) e (4.22) para os períodos IV, VI e VII (sequência de cima para baixo na figura).

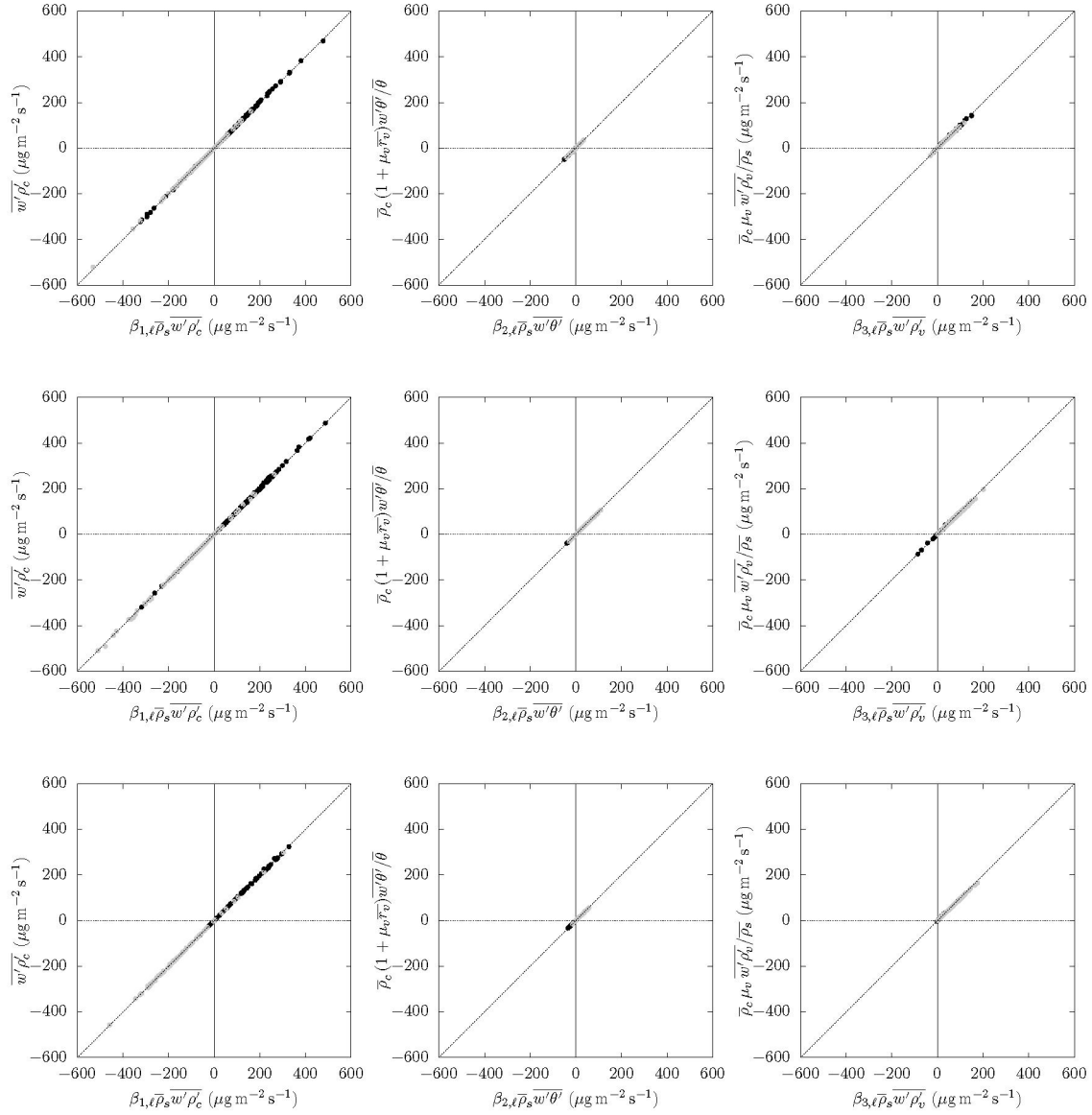


Figura A.8: Comparação termo a termo entre as equações (2.40) e (4.22) para os períodos VIII, IX e X (sequência de cima para baixo na figura).

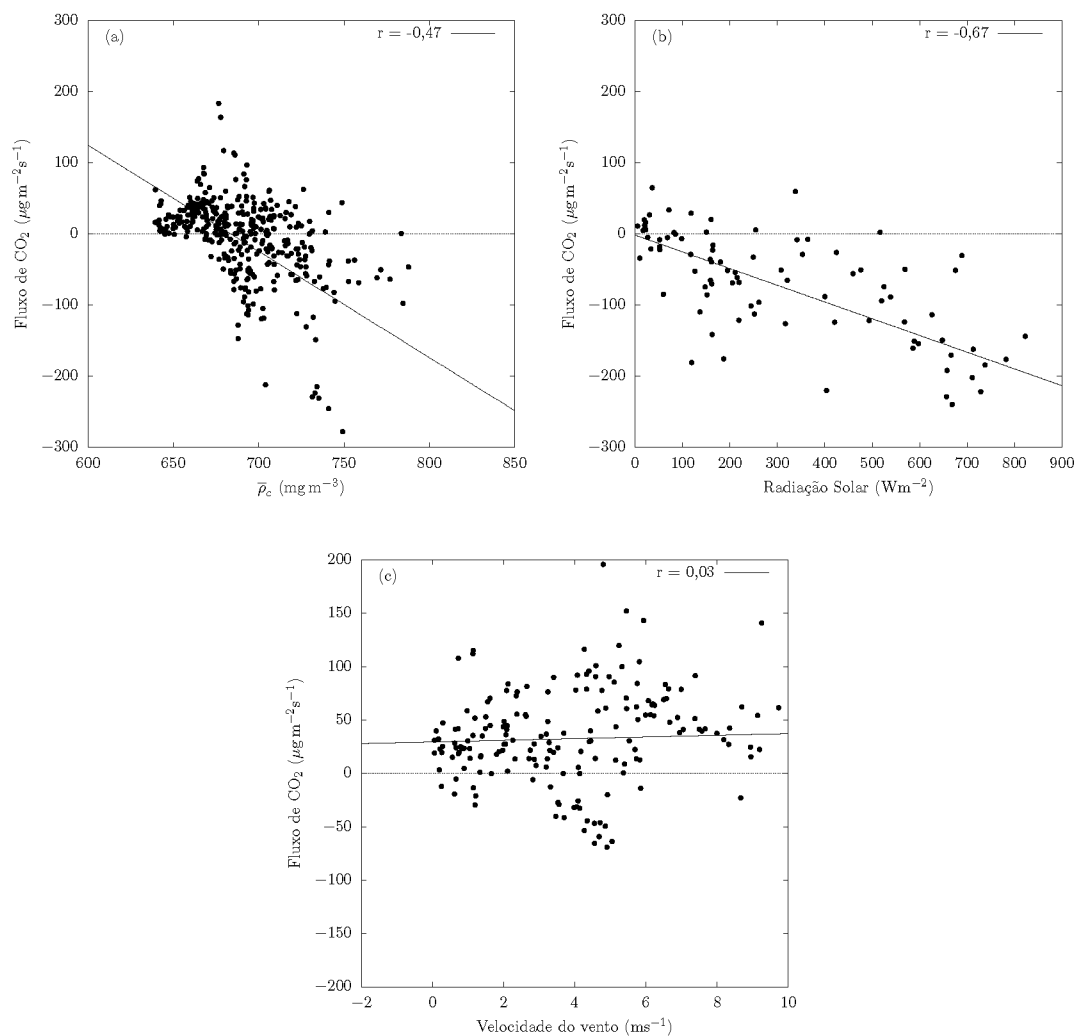


Figura A.9: Gráficos de correlação entre variáveis medidas nos períodos (a) 13 a 17 de março de 2013, (b) 27 a 31 de julho de 2013 e (c) 12 a 16 de agosto de 2013.